

**Die Einwirkung saurer Reagentien
auf 1,3 - Dioxime**

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Ulrich R. Boehringer
aus Stuttgart
1977

Die Einwirkung saurer Reagentien

auf 1,3-Dioxime

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Ulrich R. Boehringer

aus Stuttgart

1977



Gutachter: Professor Dr. H. Gnichtel

Professor Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung: 4. April 1977

Diese Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie
der Freien Universität Berlin unter Anleitung von
Herrn Prof.Dr. H. Gnichtel angefertigt.

Mein Dank gilt Herrn Prof.Dr. H. Gnichtel für die
Überlassung des Themas, für seine Unterstützung und
seine Anregungen sowie für das mir stets entgegen-
gebrachte Wohlwollen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	7
II. Darstellung der Ausgangsverbindungen	11
1. Darstellung der 1,3-Diketone	11
1.1 Darstellung symmetrischer 1,3-Diketone	12
1.2 Darstellung des asymmetrischen 1,3-Diketons	13
2. Oximierung der 1,3-Diketone	14
2.1 Darstellung der 5-Hydroxy-2-isoxazoline	15
2.2 Darstellung der 1,3-Dioxime aus 1,3-Diketonen	17
3. Darstellung des 1,3-Dioximino-1,3-diphenyl- propanon-(2)	18
III. Konfiguration der 1,3-Dioxime	20
1. Metallkomplexverbindungen	20
2. UV-Spektren der 1,3-Dioxime	21
2.1 UV-Spektren der mittelständig peralkylierten Dioxime	21
2.2 UV-Spektren des gekreuzt-konjugierten Dioxims	24
3. Kernresonanzspektren der 1,3-Dioxime	25
IV. Die Einwirkung saurer Reagentien auf 1,3-Dioxime	30
1. Umsetzung der mittelständig peralkylierten 1,3-Dioxime mit Thionylchlorid	31
1.1 UV-Spektren der 4H-Pyrazol-1-oxide	32
1.2 ¹ H-NMR-Spektren der 4H-Pyrazol-1-oxide	38
1.3 IR-Spektren der 4H-Pyrazol-1-oxide	38
1.4 Massenspektren der 4H-Pyrazole und 4H-Pyrazol-1-oxide	40
1.5 Oxygenierung und Desoxygenierung	44
1.6 1,3-dipolare Cycloaddition am 4H-Pyrazol- 1-oxid	45

	Seite
2. Die Einwirkung saurer Reagentien auf (E,Z)-1,3-Dioximino-1,3-diphenyl-propanon-(2)	47
2.1 Umsetzung mit Thionylchlorid in Chloroform und in Tetrahydrofuran	49
2.2 Umsetzung mit Thionylchlorid in Schwefeldioxid	50
2.3 Umsetzung mit Polyphosphorsäure bzw. Kaliumhydrogensulfat	51
2.4 Umsetzung mit Thionylchlorid in Aceton	54
V. Zusammenfassung	58
VI. Experimenteller Teil	61
Literaturverzeichnis	87

I. Einleitung

Diese Arbeit behandelt die Einwirkung saurer Reagentien auf 1,3-Dioxime, wobei BECKMANN-Umlagerungen, BECKMANN-Fragmentierungen und Cyclisierungen auftreten können.

Oxime bilden bekanntlich cis-trans-Isomere. CAHN, INGOLD und PRELOG^{1,2a)} haben zur Bezeichnung der Konfiguration von cis-trans-Isomeren die Begriffe "seqcis" und "seqtrans" eingeführt. Diese Bezeichnungen, die einem zweiwertigen Funktionsabwandlungssuffix (z.B.-oxim) beigegeben sind, kennzeichnen die cis- bzw. trans-Orientierung der Bezugsliganden, die sich zu beiden Seiten der jeweils betroffenen Doppelbindung befinden. Momentan werden für diesen Sachverhalt die Symbole (E) für "entfernt" und (Z) für "zusammen" gebraucht^{2b)}. Sie zeigen an, daß sich die Bezugsliganden der beiden doppelt gebundenen Atome auf den entgegengesetzten Seiten (E) bzw. auf den gleichen Seiten (Z) der Bezugsgeraden befinden. Die Bezugsliganden werden jeweils mit Hilfe der Sequenzregel ermittelt. In dieser Arbeit werden die Symbole (E) und (Z) zur stereochemischen Bezeichnung benutzt.

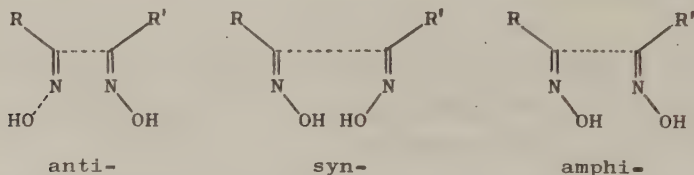
Für Dioxime liefert die HANTZSCH-WERNER'sche Theorie^{3,4,5a)} wegen der cis-trans-Isomerie des Hydroxyls der Oximgruppe mehrere Isomere:

Drei Stereoisomere für symmetrische Dioximinoverbindungen.

Vier Stereoisomere für asymmetrische Dioximinoverbindungen.

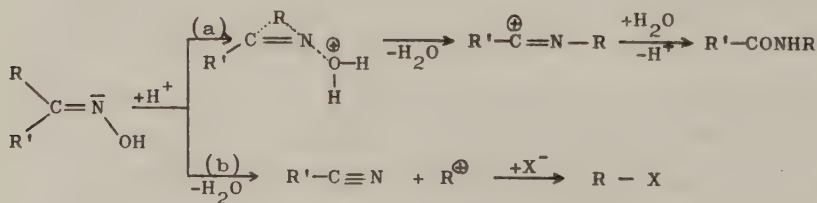
Die Stereoisomere unterscheiden sich voneinander in der wechselnden Stellung der beiden Hydroxylgruppen. Zur Bezeichnung der Konfiguration werden die Vorsilben anti-, syn- und amphi- in dem Sinne gebraucht, daß sie bei den Dioximen die

Stellung dieser beiden Hydroxylgruppen zueinander angeben:



Für die Konfiguration der aliphatischen und aliphatisch-aromatischen sowie der rein aromatischen Verbindungen werden in der Literatur auch griechische Buchstaben in wechselndem Sinne gebraucht^{5a)}. Diese Bezeichnungen werden hier nicht verwendet.

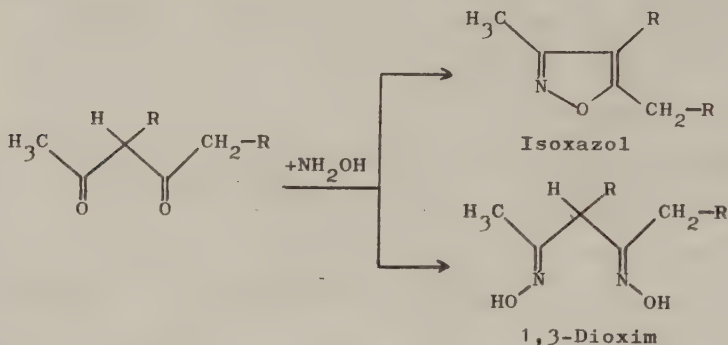
Die Einwirkung saurer Reagentien, z.B. PCl_5 , H_2SO_4 , SOCl_2 , Polyphosphorsäure usw., auf Ketoxime ist hinreichend bekannt. Es tritt dabei die BECKMANN-Umlagerung auf⁶⁾, d.h. unter gleichzeitiger Ionisation und Umlagerung⁷⁾ wandert der zum Hydroxyl transständige Rest R zum Stickstoffatom (a), und es bildet sich ein Carbonium-Ion aus, welches mit Wasser zum Amid weiterreagiert⁸⁾:



Unter gleichen Bedingungen kann bei gewissen Oximen^{5b,9-12)} auch eine "BECKMANN-Reaktion zweiter Art" auftreten, die von GROB¹³⁾ BECKMANN-Fragmentierung genannt wird. Dabei ist R eine aktive elektrofuge Gruppe^{13,14)} und wird unter Bildung eines Nitrils abgespalten (b).

Läßt man saure Reagentien auf 1,2-Dioxime, z.B. Benzil-Dioxim (R=Phenyl), einwirken, so erhält man je nach Stellung

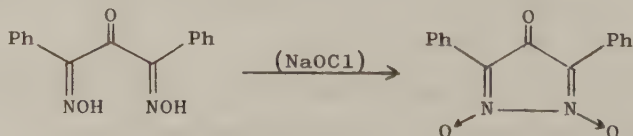
entstehen und nur unstabile Dioxime des Acetylacetons¹⁸⁾ und seiner Derivate²⁰⁾ bekannt sind.



Die von WITTIG und BANGERT²⁹⁾ dargestellten isomeren "Dioxime" des 2,6-Dimethyl-3-acetyl-chromons konnten als solche von EIDEN und LÖWE³⁰⁾ widerlegt werden.

Cyclisierungsreaktionen aus Dioximen des Typs B unternahm GNICHTEL²⁴⁾. Aus aliphatischen 1,3-Dioximen gelang der Ring-schluß in flüssigem Schwefeldioxid mit Thionylchlorid unter Wasserabspaltung zu den entsprechenden Pyrazol-N-oxiden.

FREEMAN³¹⁾ und Mitarbeiter beschreiben die oxidative Cyc-lisierung des von WIELAND²⁶⁾ dargestellten 1,3-Dioximino-1,3-diphenyl-propanon-(2) mit Natriumbhypochlorit. Sie erhielten dabei das 3,5-Diphenyl-4-pyrazolon-1,2-dioxid:

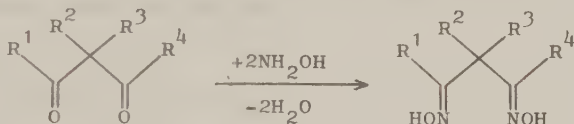


In vorliegender Arbeit werden nur Umsetzungen saurer Rea-gentien mit 1,3-Dioximen der Typen B und C untersucht. Es soll festgestellt werden, wie sich symmetrisch und asyme-trisch substituierte 1,3-Dioxime unter der Einwirkung dieser Reagentien verhalten.

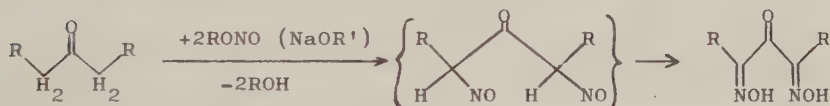
II. Darstellung der Ausgangsverbindungen

Für die Darstellung der 1,3-Dioxime, die am mittelständigen Kohlenstoffatom vollständig substituiert sind, bieten sich zwei Wege an:

1. Oximierung der entsprechenden 1,3-Diketone mit Hydroxylamin



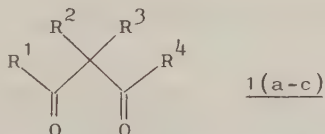
2. Substitution aktivierter Methylengruppen durch Oximinogruppen²⁸⁾



II.1 Darstellung der 1,3-Diketone

Zur Darstellung der Diketone gibt es mehrere Methoden. Sie hängen davon ab, ob das Molekül symmetrisch oder asymmetrisch sein soll und von den Substituenten, die man für R^1 bis R^4 einführen will.

Es wurden folgende 1,3-Diketone dargestellt, um daraus die entsprechenden Dioxime zu gewinnen:



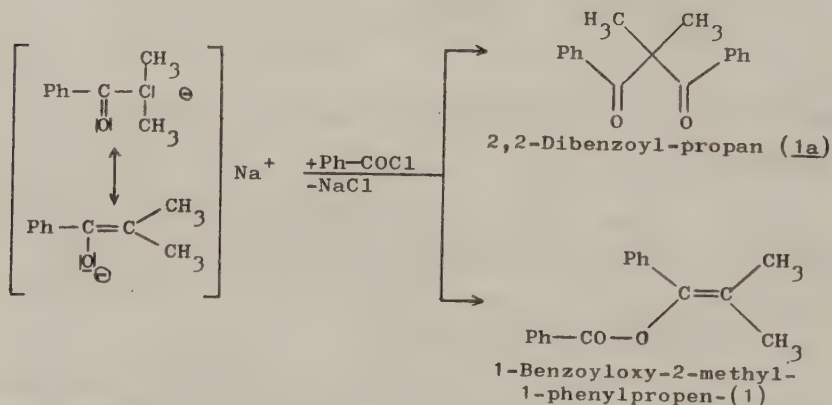
Verbindung	R^1	R^2	R^3	R^4	Lit.
1a	Phenyl	Methyl	Methyl	Phenyl	36)
1b	Phenyl	Äthyl	Äthyl	Phenyl	37)
1c	Phenyl	Methyl	Methyl	Methyl	39)

Tabelle 1: Mittelständig peralkylierte 1,3-Diketone

II.1.1 Darstellung symmetrischer 1,3-Diketone

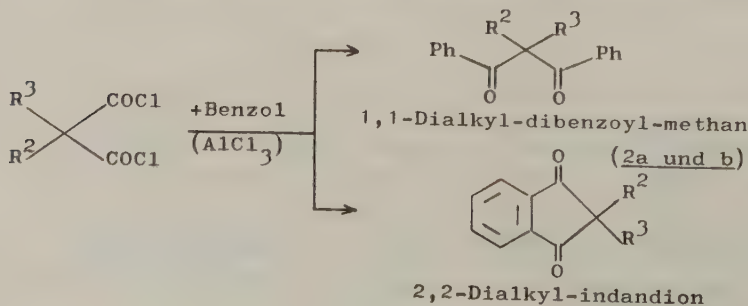
Für die beiden symmetrischen 1,3-Diketone (1a und b) gibt es zwei Synthesemöglichkeiten.

1. Alkylierung des Dibenzoylmethans³²⁾ nach der Methode von WEYGAND^{33,34)} über die Alkalimetallverbindung in Aceton. Eine Variation dieser Methode stellt die Benzoylierung des Natriumsalzes des Isobutyrophenon mit Benzoylchlorid von HALLER und BAUER³⁵⁾ dar:



Diese Methode ist jedoch sehr umständlich, da das gebildete 2,2-Dibenzoyl-propan aus dem Reaktionsgemisch durch Umsetzung mit Hydroxylamin von dem Enolester abgetrennt werden muß, der sich infolge der Mesomerie im Anion gleichzeitig gebildet hat.

2. FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung des Dialkylmalonylchlorids^{32,36,37)}

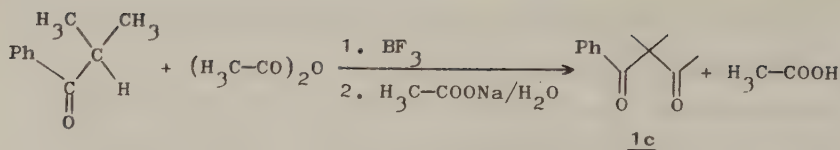


Bei dem in der Literatur beschriebenen Weg^{32,36,37)} legt man das Säurechlorid in Benzol vor und gibt portionsweise Aluminiumchlorid hinzu. Dabei erhält man neben wenig Dialkyl-dibenzoyl-methan als Konkurrenzprodukt das 2,2-Dialkyl-indandion. Letzteres läßt sich durch Wasserdampfdestillation abtrennen. Durch Variation der Versuchsbedingungen - Vorlage des Aluminiumchlorids in Benzol und Zutropfen des in Benzol gelösten Säurechlorids - läßt sich die Bildung des Indandions fast gänzlich zurückdrängen, so daß zur Reinigung auf die Wasserdampfdestillation verzichtet werden kann.

II.1.2 Darstellung des asymmetrischen 1,3-Diketons

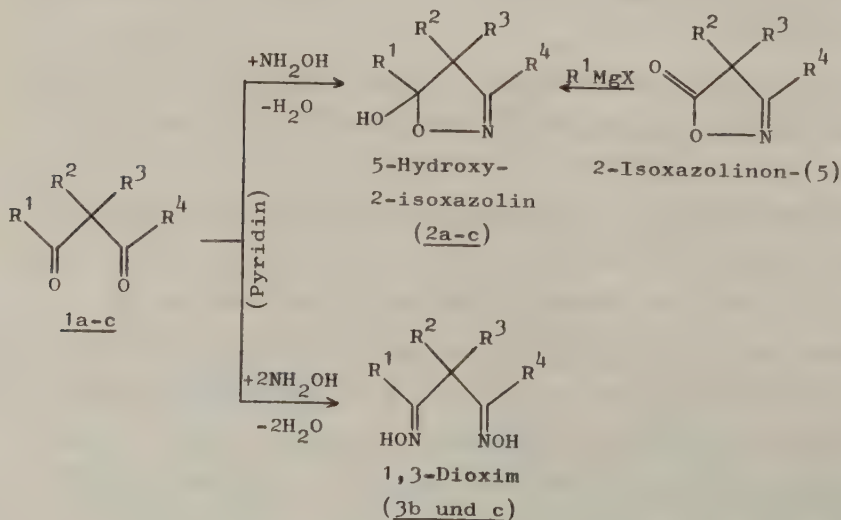
Die oben angeführte Methode nach WEYGAND³³⁾ führt auch bei asymmetrischen 1,3-Diketonen mit mittelständigen Wasserstoffatomen zum Ziel. Zur besseren Ausbeute wird die Reaktion jedoch nicht in Aceton sondern in Dimethylsulfoxid durchgeführt und die Alkalimetallverbindung mit Natriumhydrid hergestellt³⁸⁾.

Eine elegante Methode zur Herstellung asymmetrischer 1,3-Diketone ist die MEERWEIN-Kondensation³⁹⁾. Es handelt sich dabei um die Bortrifluorid-Kondensation CH-acider Carbonylverbindungen mit Carbonsäureanhydriden. Wie HAUSER und Mitarbeiter^{40,41)} zeigten, ist die Acylierung am alkylsubstituierten Kohlenstoffatom begünstigt. Diese Kondensation glückt mit aliphatischen Carbonsäureanhydriden, nicht aber mit aromatischen. So schied diese Methode für die Darstellung der vorherigen 1,3-Diketone 1a und b mit Benzoesäureanhydrid aus, war aber für das 3-Benzoyl-3,3-dimethylaceton⁴²⁾ der geeignete Weg:



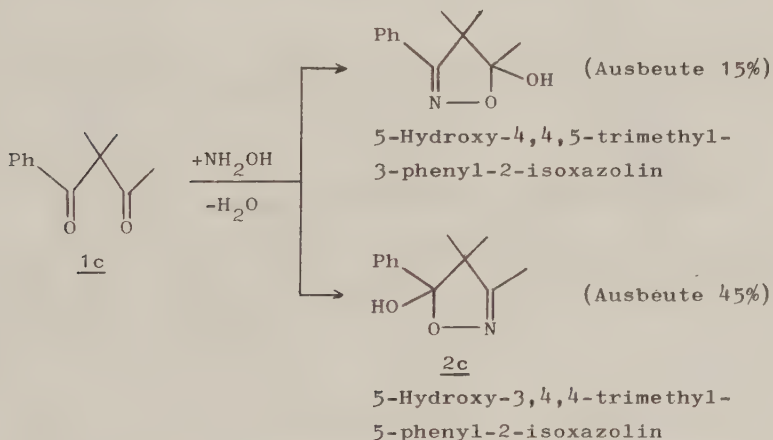
II.2 Oximierung der 1,3-Diketone

Die Darstellung der 1,3-Dioxime aus den 1,3-Diketonen gelingt nicht ohne weiteres. Wie schon bei der Oximierung des Acetylacetons die Bildung des Isoxazols^{18,20)} gegenüber der Bildung des Dioxims stark begünstigt ist, so gelangt man auch bei den mittelständig peralkylierten Dioximen primär zum "Monoxim". Um überhaupt Dioxim in nennenswertem Umfang zu erhalten, muß man a) einen mehrfachen Überschuß an Hydroxylammoniumchlorid in Pyridin einsetzen, benötigt man b) eine relativ hohe Reaktionstemperatur sowie c) lange Reaktionszeiten. Dabei läßt sich die gleichzeitige Bildung des "Monoxims" nicht vermeiden:



11.2.1 Darstellung der 5-Hydroxy-2-isoxazoline

Die "1,3-Dioxo-monoxime" liegen nicht in der Oximform vor sondern, wie MANNING und COLEMAN⁴³⁾ zeigen konnten, als 5-Hydroxy-2-isoxazoline (2a-c). 5-Hydroxy-2-isoxazoline hat neuerdings eine Gruppe aus Montpellier^{44a)} aus dem jeweiligen in 4-Stellung disubstituierten 2-Isloxazolinon-(5) mit GRIGNARD-Verbindungen gewonnen (s. obiges Schema). Zum Vergleich führten sie auch die Oximierung der 1,3-Diketone durch. Dabei isolierten sie aus dem 3-Benzoyl-3,3-dimethylacetone (1c), einem asymmetrischen Diketon, zwei Isoxazoline. Diese trennten sie auf chromatographischem Wege.

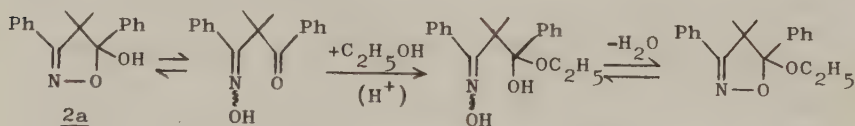


Bisher war davon nur Verbindung 2c als "Monoxim" bekannt⁴²⁾ und fällt auch bei der Bildung des später beschriebenen Dioxims (3c) an. Von den symmetrischen Diketonen 1a und b war das 5-Hydroxy-4,4-dimethyl-3,5-diphenyl-2-isoxazolin (2a) gleichfalls als "Monoxim" bekannt³⁵⁾. Wie erwartet, wurde seine Struktur ebenso als cyclische Verbindung nachgewiesen (Lit. 44b und c). Das 4,4-Diäthyl-5-hydroxy-3,5-diphenyl-2-

isoxazolin (2b) wurde neu synthetisiert.

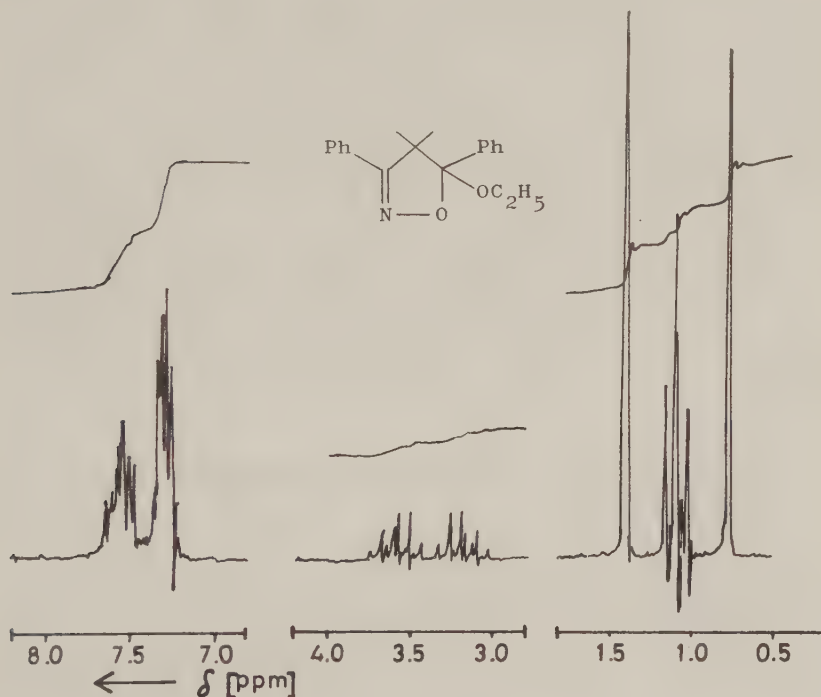
Zu Vergleichszwecken wurden die 5-Hydroxy-isoxazoline (2a-c) benötigt. Zur Darstellung wird das Hydroxylamin aus seinem Hydrochlorid mit Natriumcarbonat oder Kaliumhydroxid in Freiheit gesetzt und mit dem 1,3-Diketon in Alkohol umgesetzt. Das Hydroxylamin wird im Überschuß hinzugefügt, zudem wird für die Verbindungen 2a und b noch 30h am Rückfluß erhitzt.

Aus der Verbindung 2a wurde durch Kochen in Äthanol 5-Äthoxy-4,4-dimethyl-3,5-diphenyl-2-isoxazolin (6) erhalten. Wie die Montpellier-Gruppe^{44d)} an analogen Verbindungen zeigen konnte, verläuft die Acetalisierung des Isoxazolins mit Äthanol über die Oximform:



Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt die Methylengruppe eine komplexere Aufspaltung als erwartet. Diese Aufspaltung des Quartetts beruht auf der Nichtäquivalenz zwischen H¹ und H² der Methylengruppe. Dazu schreibt GÜNTHER⁴⁵⁾: "Immer dann, wenn eine Gruppe der generellen Struktur -CX₂-R einem chiralen Zentrum benachbart ist, wird die Umgebung der Substituenten X nichtäquivalent, oder nach einem Vorschlag von MISLOW, diastereotop." Wegen der optischen Aktivität am Kohlenstoffatom 5 der Verbindung 6 ist dies ein zusätzlicher Beweis, daß die "1,3-Dioxo-monoxime" als Isoxazoline vorliegen. (Abb.1)

Abbildung 1: ^1H -NMR-Spektrum des 5-Äthoxy-4,4-dimethyl-3,5-diphenyl-2-isoxazolin (6) in Tetrachlorkohlenstoff mit TMS als innerem Standard



II.2.2 Darstellung der 1,3-Dioxime aus 1,3-Diketonen

Zur Darstellung der 1,3-Dioxime aus 1,3-Diketonen muß, wie schon erwähnt, ein mehrfacher Überschuß an Hydroxylamin eingesetzt werden. Dies erreicht man, indem man das durch die hohe Reaktionstemperatur zerstörte Hydroxylamin immer wieder ergänzt.

Zur Abtrennung der gleichzeitig gebildeten Isoxazoline 2b bzw. c wird 3,3-Dibenzoylpentan-dioxim (3b) mit Ligroin ausgekocht und 3,3-Dimethyl-2,4-dioximino-4-phenylbutan (3c) aus Chloroform umkristallisiert.

Dünnschichtchromatogramme der Dioxime 3b und c ergaben einheitliche Produkte, folglich lagen keine Isomerengemische vor.

Das 2,2-Dibenzoylpropan-dioxim (1a) ließ sich nicht isolieren. MANNING und COLEMAN⁴³⁾ beschreiben die Darstellung von 3,3-Dimethyl-pentadion-(2,4)-dioxim²⁴⁾ aus dem 5-Hydroxy-3,4,4,5-tetramethyl-2-isoxazolin, indem sie es mit der dreifachen Menge an Hydroxylamin umsetzen. Eigene Versuche, das Dioxim 3a aus dem Isoxazolin 2a auf analoge Weise zu erhalten, mißlangen.

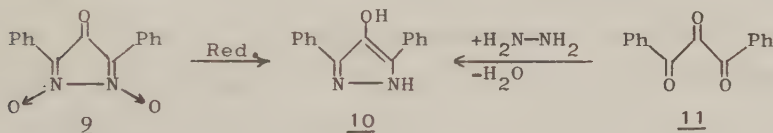
II.3 Darstellung des 1,3-Dioximino-1,3-diphenylpropanon-(2)

Die Darstellung des 1,3-Dioximino-1,3-diphenylpropanon-(2) (7) hat WIELAND²⁶⁾ kurz beschrieben. Er nitrosierte Dibenzylketon in konzentrierter Natriumäthoxylatlösung mit Äthylnitrit. Das Dioxim 7 isolierte er durch Ansäuern, Ausäthern und Umkristallisieren. Seine Ausbeute war minimal. Er schreibt: "Trotz vieler Versuche war es nur einmal möglich, 0,2g der reinen Verbindung zu erhalten." Frühere eigene Versuche²⁷⁾ mit Isoamylnitrit als Nitrosierungsmittel waren ebenfalls nicht befriedigend.

Oxime lassen sich oftmals leichter kristallin isolieren, wenn man das Reaktionsgemisch nicht mit einer Mineralsäure ansäuert, sondern Kohlendioxid einleitet. Dieser Weg führte

hier jedoch zu keinem Erfolg. Bei einem Ansatz wurde aus dem so gewonnenen Niederschlag in minimaler Menge das 4-Hydroxy-3,5-diphenyl-pyrazol (10) erhalten. Der Nachweis erfolgte auf Grund des Schmelzpunktes, der Analyse, des Molpeaks im Massenspektrum und des IR-Spektrums.

Diese Verbindung hatten FREEMAN³¹⁾ sowie NYE und TANG⁴⁶⁾ erhalten, ersterer durch Reduktion von 3,5-Diphenyl-4-pyrazolon-1,2-dioxid (9), die anderen aus Diphenylpropantrion (11) mit Hydrazin:



Daraus läßt sich folgern, daß intermediär ein Dioxim entstanden sein mußte, welches dann - wie auch immer - cyclisiert und reduziert wurde.

Mehr Erfolg hatte das nach Reaktionsende alsbaldige Ansäuern mit Schwefelsäure. Auf diese Weise wurde jedenfalls das Dioxim 7 wieder isoliert. Größere Ansätze brachten wenig oder gar keine Ausbeute. Sowohl eine erhöhte als auch eine verminderte Konzentration an Natriummethoxylat ergaben jeweils das Monoxim des Dibenzylketons, das (E)-1-Oximino-1,3-diphenyl-propanon-(2)²⁷⁾ (8). Eine Ausbeuteverbesserung jedoch brachte die Erhöhung der Reaktionstemperatur von 5°C auf 30°C bei möglichst kurzen Reaktionszeiten. So konnte schließlich das Ergebnis auf 30 Prozent gesteigert werden.

Das Dioxim 7 schmilzt nur unter Zersetzung. Das analysenreine Produkt ist lichtunempfindlich und unzersetzt haltbar. Ein unreines Produkt riecht stets nach Benzonitril, das durch BECKMANN-Fragmentierung entsteht.

III Konfiguration der 1,3-Dioxime

Es ist zu erwarten, daß die Konfiguration der 1,3-Dioxime (anti-;syn-;amphi-; s.Einleitung S.8) Einfluß auf die Folgeprodukte bei der Einwirkung saurer Reagentien hat. Deshalb sei darauf eingegangen.

Für die Konfigurationsbestimmung gibt es außer der BECKMANN-Umlagerung drei Möglichkeiten:

1. Die Komplexbildung mit Schwermetallsalzen
2. Die UV-Spektroskopie
3. Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die Ergebnisse der Auswertung aller drei Methoden müssen miteinander verglichen werden, um Zuordnungen treffen zu können.

III.1 Metallkomplexverbindungen

Die Schwermetallkomplexe von 1,3-Dioximen sind im Gegensatz zu denen von 1,2-Dioximen^{5e,27)} und von 1,2-Dioxo-monoximen^{5e,47,48)} wenig erforscht. PFEIFFER und RICHARZ⁴⁹⁾ leiten die Komplexsalze von der Aminoxidform (Nitron-Form^{5e)}) ab:



Nach HIEBER und LEUTERT⁵⁰⁾ bilden 1,2-Dioxime in der syn-Form wegen der sterisch ungünstigen Anordnung der Hydroxylgruppen keine Komplexverbindungen. Überträgt man dieses Verhalten auf 1,3-Dioxime, so können sie, wenn sie Komplexsalze bilden, nicht in der syn-Form vorliegen.

Nachdem alle drei dargestellten 1,3-Dioxime (3b und c, 7)

chromatographisch auf ihre Einheitlichkeit geprüft waren (Laufmittel: Benzol:Essigester = 4:1)⁵¹⁾, wurde je eine Probe in Äthanol gelöst und mit einer Kupfersalzlösung versetzt. Es trat eine Grünfärbung auf, d.h. eine Komplexverbindung hatte sich gebildet. Dieses Verhalten schließt eine syn-Konfiguration aus.

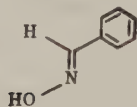
III.2 UV-Spektren der 1,3-Dioxime

Die untersuchten 1,3-Dioxime unterscheiden sich besonders in einer Hinsicht voneinander. Während bei den Dioximen 3b und c die beiden Oximgruppen voneinander isoliert stehen, liegen in 7 gekreuzt-konjugierte Doppelbindungen vor. Allen drei Verbindungen ist gemeinsam, daß mindestens eine Oximgruppe mit einem Phenylring in Konjugation steht. Da die maximale Mesomerie - wie HUISGEN⁵²⁾ an Oximen zeigen konnte - nur bei vollständiger Koplanarität des konjugierten Systems erreicht wird, müßte mit Hilfe von bekannten Vergleichsverbindungen eine Konfigurationszuordnung der Oximgruppe zur benachbarten Phenylgruppe möglich sein. Wenn nämlich die Oximgruppe cis zum Phenylring steht, ist er aus der Konjugationsebene hinausgedrängt. D.h. man findet das Absorptionsmaximum bei niedrigerer Wellenlänge, als wenn die Oximgruppe trans steht. Zudem verursacht eine mittlere sterische Hinderung der Koplanarität über eine Einfachbindung eine markante Intensitätsabnahme⁵³⁾.

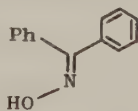
III.2.1 UV-Spektren der mittelständig peralkylierten Dioxime

Die nächstliegende Vergleichssubstanz für 3b und c ist Acetophenonoxim. Leider liegt diese Verbindung nur in der

(E)-Konfiguration vor, ein anderes Isomer ist nicht bekannt. Acetophenonoxim hat sein Absorptionsmaximum bei 245^{54a)} bzw. bei 246 nm^{54b)}. HUISGEN und Mitarbeiter⁵²⁾ haben verschiedene 1,2-Benzo-cyclen-3-on-oxime untersucht. Sie finden für das Oxim des Indanon-(1) und für das des Tetralon-(1) die Maxima im gleichen Bereich, bei 253 bzw. 255 nm, mit dem molaren Extinktionskoeffizienten von 11 600 bzw. 12 200 $\frac{\text{cm}^2}{\text{mmol}}$. Aber auch bei diesen beiden Substanzen steht die Hydroxylgruppe trans zum Aromaten. So ist man gezwungen, auf aromatisch substituierte Oxime auszuweichen, deren Aufbau etwas mehr abweicht. REKKER und VEENLAND^{54b)} haben die UV-Absorption von (E)- und (Z)-Benzaldoxim sowie von Benzophenonoxim untersucht. Für das (E)-Benzaldoxim und die entsprechende trans-Phenylbeziehung des Benzophenons liegen die Maxima bei 251 nm.

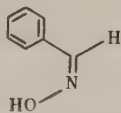


(E)-Benzaldoxim

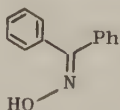


trans-Phenylbeziehung
des Benzophenonoxims

Dagegen absorbieren (Z)-Benzaldoxim und die cis-Phenylbeziehung des Benzophenonoxims wegen der sterischen Resonanzhinderung bei kürzeren Wellenlängen. (s. Tabelle 2)



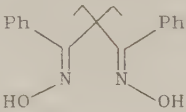
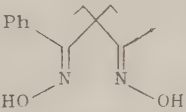
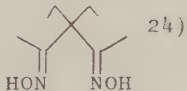
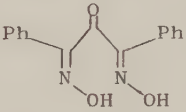
(Z)-Benzaldoxim



cis-Phenylbeziehung
des Benzophenonoxims

Leider zeigen die Verbindungen 3b und c in Äthanol kein Maximum sondern nur eine Schulter im Kurvenverlauf. Trotzdem kann man folgende Aussagen treffen, wenn man die Meßwerte der Substanzen in der Tabelle 2 vergleicht. 3b liegt in der

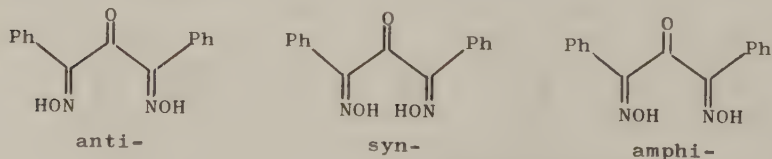
Tabelle 2: UV-Absorptionen der 1,3-Dioxime und einiger Vergleichssubstanzen (sh = Schulter)

Verbindung	$\lambda_{\max}$ [nm] in		ϵ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{mmol}}\right]$	lg ϵ
	Äthanol	Acetonitril		
<u>3b</u> 	230(sh)	225(sh) 191	43 000	4.63
<u>3c</u> 	250(sh)	254(sh) 223 192	14 900 22 000	4.17 4.34
<u>3d</u> 	198	194	16 700 22 100	4.22 4.35
<u>I</u> 	232	227 193	18 700 15 900 47 500	4.26 4.20 4.68
<u>Vergleichssubstanzen</u>				
Acetophenonoxim ^{54b)}	245		10 500	4.02
Indanon-(1)-oxim ⁵²⁾	253		11 600	4.06
Tetralon-(1)-oxim ⁵³⁾	255		12 200	4.09
(E)-Benzaldoxim ^{54b)}	251		15 000	4.18
(Z)-Benzaldoxim ^{54b)}	245		15 000	4.18
Benzophenonoxim ^{54b)}	251		10 800	4.03
	231		13 800	4.14
<u>8</u> (E)-1-Oximino-	257(sh)			
1,3-diphenyl-	217(sh)	247(sh)		
propanon-(2) ²⁷⁾		193	62 700	4.80

anti-Form vor, da die Wellenlänge und die Extinktion im erwarteten Bereich liegen, wenn die Oximgruppe aus der Ebene hinausgedrückt ist. Für die Verbindung 3c wird wenigstens im Acetonitril ein Maximum bei 223 nm gemessen. Das weist ebenfalls darauf hin, daß die dem Phenylring benachbarte Oximgruppe mit ihm nicht in einer Ebene liegt. Die relativ starke Extinktion steht damit auch nicht im Widerspruch, wenn man sie mit der entsprechenden Bande des Benzophenons vergleicht. Denn würde die Phenylgruppe mit der Oximgruppe koplanar stehen, so müßte man im Bereich von 250 nm einen molaren Extinktionskoeffizienten in der Größenordnung von $11\,000 \frac{\text{cm}^2}{\text{mmol}}$ finden.

III.2.2 UV-Spektrum des gekreuzt-konjugierten Dioxims

Das UV-Spektrum der Verbindung 7 läßt sich wegen der gekreuzt-konjugierten Anordnung der Doppelbindungen nicht mit den Dioximen 3b und c vergleichen. Sein Absorptionsmaximum liegt bei 232 nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $18\,700 \frac{\text{cm}^2}{\text{mmol}}$. Wenn man die drei möglichen Konfigurationen betrachtet, so ergibt sich die Frage, wie das UV-Spektrum für die jeweilige Konfiguration auszusehen hätte.



Das UV-Spektrum der anti-Konfiguration dürfte dem des (E)-1-Oximino-1,3-diphenyl-propanon-(2) (8)²⁷⁾ (s. Tabelle 2) ähneln. Für die syn-Form müßte man eine doppelt so starke Extinktion bei 251 nm wie beim syn-Benzaldoxim bzw. der ent-

sprechenden Absorption des Benzophenonoxims erwarten. Beides ist in der Absorptionskurve von 7 nicht zu finden. Die Kurve könnte also für die amphi-Konfiguration sprechen.

III.3 Kernresonanzspektren der 1,3-Dioxime

Um die chemische Verschiebung des Hydroxylprotons in Oximen zu bestimmen, hat sich deuteriertes Dimethylsulfoxid als geeignetes Lösungsmittel erwiesen^{55,56}). Da die chemische Verschiebung von der Struktur des Moleküls abhängt, ist es somit möglich, bei Oximen die syn- und anti-Formen zu unterscheiden.

GUETTE und Mitarbeiter⁵⁷) haben die Untersuchungen auf 1,2-Dioxime ausgeweitet. Sie untersuchten substituierte Glyoxime und α -Oximinoketone und haben auch bei asymmetrisch substituierten 1,2-Dioximen die Protonensignale zuzuordnen versucht. Geht man auf 1,3-Dioxime über, so muß es möglich sein, zumindest zwischen der anti- bzw. syn- und der amphi-Form zu unterscheiden, wenn die Substituenten gleich sind.

Betrachtet man Verbindung 3b, so ist die Zuordnung einfach. Es erscheint ein einziges Signal bei 10.80 ppm für die OH-Gruppen (δ_{TMS}). Da das UV-Spektrum für die anti-Konfiguration spricht, scheidet die auf Grund der Metallkomplexbildung noch mögliche amphi-Konfiguration aus. Somit liegt die Verbindung 3b als 3,3-Dibenzoyl-pentan-(E,E)-dioxim vor.

Die Verbindung 3c ist asymmetrisch, denn die beiden Substituenten R^1 und R^4 sind verschieden. Da die beiden Methylgruppen R^2 und R^3 nur ein Signal geben, ist deren Zuordnung eindeutig, wie Tabelle 3 zeigt. Die Schwierigkeit liegt in der Zuordnung der beiden Hydroxylprotonen, zumal die Signale

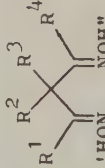
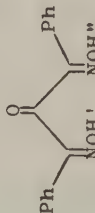
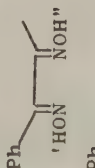
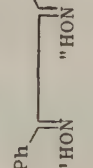
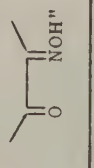
Verbindung	R ¹	R ² = R ³	R ⁴	H ¹	H ²
 3b) R¹=R⁴=Ph R²=R³=C₂H₅	6.9-7.5	0.80(t, CH ₃) 1.65(q, CH ₂)	6.9-7.5	10.80	10.80
3c) R¹=Ph R²=R³=R⁴=CH₃	6.9-7.4	1.25	1.82	10.68	10.53
3d) R¹=R⁴=CH₃ R²=R³=C₂H₅	1.58	0.64(t, CH ₃) 1.72(q, CH ₂)	1.58	10.50	10.50
3e) R¹bis R⁴=CH₃²⁴)	1.62	1.22	1.62	10.49	10.49
 57)	7.3-7.7	 •/•	7.3-7.7	7.9-8.3(m), 11.68(s) 12.01(s), 13.01(s) } ^{2H}	11.47
 57)	7.34	•/•	2.12	11.50	11.65
 57)	7.40	•/•	7.70	11.95	11.65
 57)	2.30	•/•	1.82	•/•	12.22

Tabelle 3: ¹H-chemische Verschiebung (δ_{TMS} [ppm]) von Mono- und Dioximen in [D₆]-DMSO

eng beieinander liegen, bei 10.53 und bei 10.68 ppm. KLEINSPEHN und Mitarbeiter⁵⁶⁾ haben einige aliphatische und aromatische Ketoxime untersucht und finden die Hydroxylprotonensignale für aliphatische bei 10.05 bis 10.21 ppm, für aromatische Ketoxime bei 11.15 bis 11.29 ppm. So ist man geneigt, das Signal mit der etwas höheren Abschirmung dem Proton der Oximgruppe zuzuordnen, die am aliphatischen Rest des Moleküls hängt.

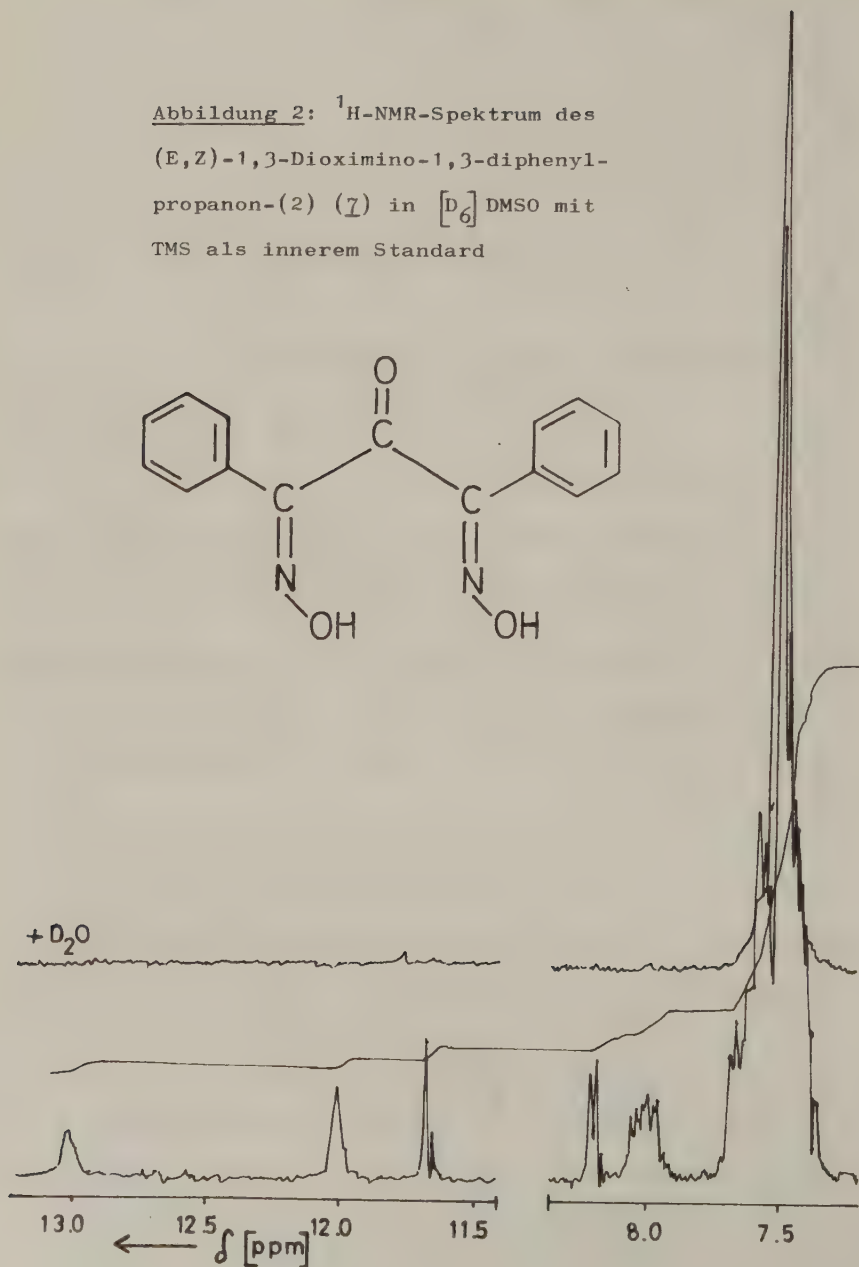
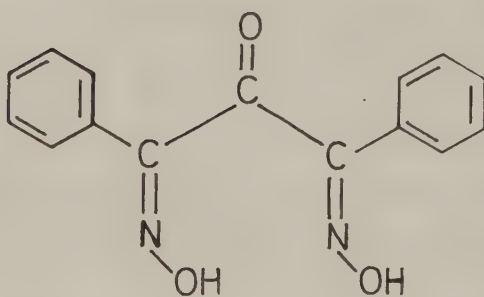
Zur Verbindung 3c kann man nun festhalten:

1. Die Komplexsalzbildung spricht gegen eine syn-Konfiguration, läßt aber offen, ob eine anti- oder amphi-Konfiguration vorliegt.
2. Das UV-Spektrum besagt, daß die mit dem Phenylring konjugierte Oximgruppe cis zum Phenylring steht. Es schließt also ebenfalls die syn-Form aus.
3. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum ergibt sich für die Konfiguration keine Aussage.

Demnach bleibt es offen, ob die anti- oder amphi-Konfiguration vorliegt.

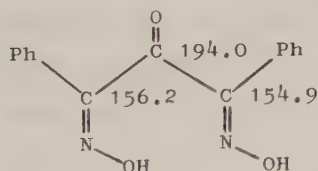
Die Interpretation des ¹H-NMR-Spektrums der Verbindung 7 ist schwierig. Wie Abbildung 2 zeigt, gibt es für die zwei Hydroxylprotonen mehrere Signale im Bereich von 7.90 bis 13.01 ppm. Beim Austausch gegen Deuterium verschwinden diese Signale. Ihre Gesamtintensität entspricht zwei Protonen. Als erste Frage ergibt sich daraus, ob die Substanz aus einem Isomerengemisch besteht. Die Dünnschichtchromatogramme in diversen Lösungsmitteln besagen, daß das Produkt einheitlich ist. Die Vielzahl an Signalen schließt aber einen symmetrischen Aufbau des Moleküls, also sowohl die anti- als auch

Abbildung 2: ^1H -NMR-Spektrum des
(E,Z)-1,3-Dioximino-1,3-diphenyl-
propanon-(2) (7) in $[\text{D}_6]$ DMSO mit
TMS als innerem Standard

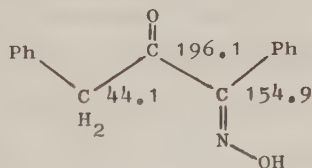


die syn-Form, aus. Es wurde versucht, mit Hilfe eines Shift-reagens eine Klärung herbeizuführen. Wegen der geringen Löslichkeit von Verbindung 7 in Chloroform gelang auch dieses nicht. Eine Bestätigung für die amphi-Form konnte jedoch auf Grund des ^{13}C -NMR-Spektrums erbracht werden. Es weist die Substanz als einheitlich aus. Es zeigt ein Signal bei 194,0 ppm (δ_{TMS} wie bei ^1H -NMR) für das Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe und zwei Signale bei 156,2 und 154,9 ppm für die Kohlenstoffatome, die durch Oximgruppen substituiert sind.

In der Literatur sind bisher ^{13}C -NMR-Daten wohl für aromatische Aldoxime und Ketoxime^{58,59)} veröffentlicht worden, nicht aber für Oximinoketone. So wurde zum Vergleich das (E)-1-Oximino-1,3-diphenyl-propanon-(2)^{27,60)} (8) vermessen, dessen Oximgruppe cis zum Phenylring steht. Es zeigt für das Kohlenstoffatom, welches die Oximgruppe trägt, ein Resonanzsignal bei 154,9 ppm. Das entspricht genau dem Wert des einen Kohlenstoffatoms von Verbindung 7. So kann man für Verbindung 8 die Meßdaten folgendermaßen zuordnen:



Verbindung 7



Verbindung 8

Abbildung 3: ^{13}C -chemische Verschiebung der Carbonyl- und der Ketoxim-Kohlenstoffatome bezogen auf TMS

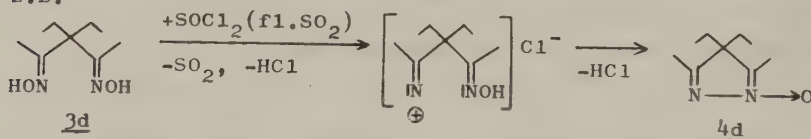
Dies ist ein weiterer Beweis, daß die Verbindung 7 amphi-konfiguriert und folgendermaßen zu benennen ist:
(E,Z)-1,3-Dioximino-1,3-diphenyl-propanon-(2).

IV Die Einwirkung saurer Reagentien auf 1,3-Dioxime

GNICHTEL und SCHÖNHERR²⁴⁾ ließen auf aliphatische

1,3-Dioxime, die mittelständig peralkyliert sind, saure Reagentien einwirken. Während Umlagerungsversuche mit Phosphor-pentachlorid oder Schwefelsäure mißlangen, kamen sie in flüssigem Schwefeldioxid bei -60°C mit Thionylchlorid zum Ring-schluß. Sie erhielten das entsprechende 4H-Pyrazol-1-oxid,

z.B.



Nach eigenen Feststellungen läßt sich diese Reaktion auch bei Zimmertemperatur durchführen, wenn man die Reaktionspartner mit Chloroform verdünnt. Am Ende der Reaktion wird die Chloroformlösung entsäuert und getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende Öl wird mit Äther verrieben, wobei sich Kristalle bilden. Diese kristallisiert man aus Benzol/Petroläther um. So ist es möglich, aus dem 3,3-Diäthyl-pentandion-(2,4)-dioxim²⁴⁾ (3d) das 4,4-Diäthyl-3,5-dimethyl-4H-pyrazol-1-oxid (4d) in 40 prozentiger Ausbeute darzustellen. Die starke Kühlung kann also durch Herabsetzung der Konzentrationen wegfallen.

Für den Reaktionsweg geben die Autoren folgendes an:

Durch das saure Reagens Thionylchlorid wird eine Oximgruppe angegriffen, und es bildet sich unter Abspaltung einer Hydroxylgruppe ein Nitrenium-Ion, d.h. es erfolgt der erste Schritt der BECKMANN-Umlagerung. Anschließend kommt es nun nicht zur Transanionotropie - d.h. zur Wanderung des trans-ständigen Restes - sondern es wird eine neue Bindung zum

freien Elektronenpaar am Stickstoffatom der zweiten Oximgruppe geknüpft. Unter Abspaltung des zweiten Protons bildet sich das 4H-Pyrazol-1-oxid.

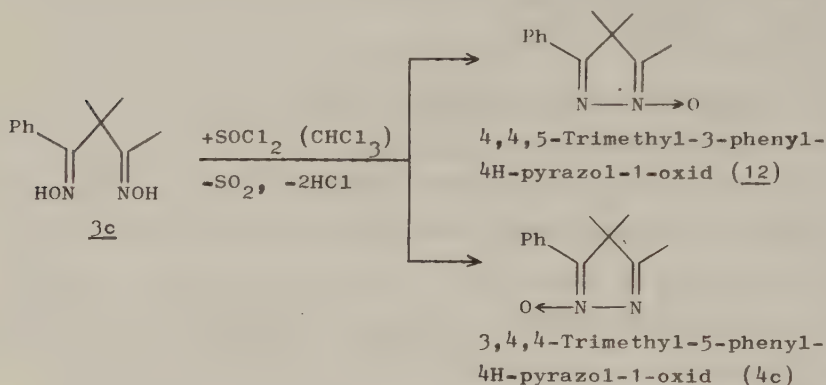
IV.1 Umsetzung der mittelständig peralkylierten

1,3-Dioxime mit Thionylchlorid

Die am Dioxim 3d erfolgreich erprobte Methode der Cyclisierung eines mittelständig peralkylierten 1,3-Dioxims - mit Thionylchlorid in Chloroform - wurde auch bei den aromatisch substituierten Verbindungen (3b und c) angewendet. Es ergaben sich dabei keine besonderen Schwierigkeiten für die Isolierung der 4H-Pyrazol-1-oxide. Der Nachweis für die entstandenen N-Oxide erfolgte durch Analyse und massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung sowie mit den üblichen spektroskopischen Methoden. Außerdem wurden die N-Oxide desoxygeniert und zusätzlich mit dem N-Oxid 4d eine 1,3-dipolare Cycloaddition durchgeführt. Um noch fundiertere Aussagen über die N-Oxide machen zu können, wurden zum Vergleich die entsprechenden 4H-Pyrazole dargestellt. Man erhält sie aus den 1,3-Diketonen durch Umsetzung mit Hydrazin^{37,38,61}).

Aus dem symmetrischen Dioxim 3b erhält man das 4,4-Diäthyl-3,5-diphenyl-4H-pyrazol-1-oxid (4b). Da sich das 2,2-Dibenzoyl-propan-dioxim nicht isolieren ließ, konnte das 4,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-4H-pyrazol-1-oxid (4a) auf diese Weise nicht dargestellt werden. Inzwischen haben DOLBIER und WILLIAMS⁶²) die Verbindung 4a durch Oxidation des Pyrazols hergestellt. In Tabelle 4 sind die UV-Absorptionen von 4a mitangeführt. In Wellenlänge und Extinktion stimmen sie mit denen von 4b überein.

Aus dem asymmetrischen 1,3-Dioxim 3c können sich theoretisch zwei unterschiedliche 4H-Pyrazol-1-oxide bilden:



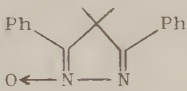
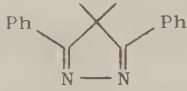
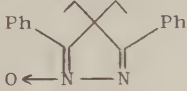
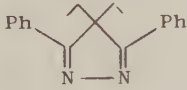
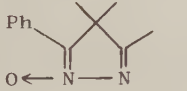
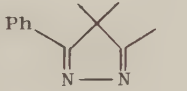
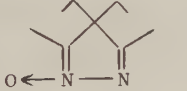
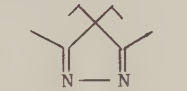
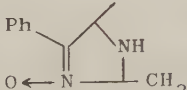
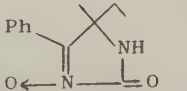
Analyse und Molpeak des Massenspektrums zeigen, daß die Cyclisierung erfolgt ist. Nun ergibt sich die Frage, welches der beiden möglichen 4H-Pyrazol-1-oxide (4c oder 12) entstanden ist. Eine Antwort darauf müßte das UV-Spektrum geben. Ebenso müßten sich aus dem ^1H -NMR-Spektrum Schlüsse auf den Aufbau ziehen lassen. Zum Vergleich müßte man auch aliphatisch-aromatische asymmetrische Ketazin-N-oxide heranziehen können. Doch alle Versuche, diese durch Oxidation der Ketazine zu erhalten, schlugen bisher fehl⁶³⁾.

IV.1.1 UV-Spektren der 4H-Pyrazol-1-oxide

UV-spektroskopische Untersuchungen über 4H-Pyrazol-1-oxide liegen bisher nicht vor, abgesehen von den Werten für 4a, die von DOLBIER⁶²⁾ veröffentlicht sind. Bei Verbindung 4c handelt es sich um ein aromatisch-aliphatisch substituiertes N-Oxid. So muß man analog gebaute Verbindungen zum Vergleich heranziehen.

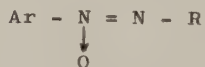
Als erste kommen dafür aromatisch-aliphatische Azoxyver-

Tabelle 4: UV-Spektren der 4H-Pyrazol-1-oxide und 4H-Pyrazole

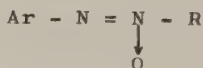
Verbindung	$\lambda_{\max}$ [nm] in Äthanol	ϵ $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{mmol}}\right]$	lg ϵ
<u>4a</u>  61)	344 263 221	10 200 13 600 30 500	4.01 4.13 4.48
<u>5a</u>  61)	313 222 205	18 800 8 300 16 600	4.27 3.92 4.22
<u>4b</u> 	345 263 198	10 200 14 300 26 400	4.01 4.16 4.42
<u>5b</u> 	307 220	18 700 8 800	4.27 3.94
<u>4c</u> 	312 232	10 600 8 100	4.03 3.91
<u>5c</u> 	275 208	12 200 8 400	4.09 3.93
<u>4d</u> 	269 198	2 700 12 000	3.43 4.08
<u>5d</u> 	203	5 900	3.77
<u>13</u>  68)	306 230	15 100 8 500	4.18 3.93
<u>14</u>  69)	311	11 500	4.06

bindungen in Frage. Bei BROUGH und Mitarbeitern⁶⁴⁾

(Ar=p-ClC₆H₄) und bei FREEMAN⁶⁵⁾ (Ar=C₆H₅) finden sich für die Absorptionsmaxima der beiden unterschiedlichen Azoxyverbindungen folgende Wellenlängen:

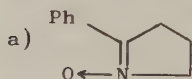


$$\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$$

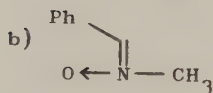


$$\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$$

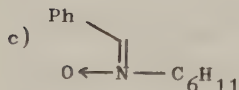
D.h. die Konjugation eines Aromaten mit der N-Oxid-Gruppierung führt zu einer um ca. 30 nm nach längeren Wellen verschobenen Bande. THESING und SIRRENBURG⁶⁶⁾ finden für drei weitere analog gebaute Azomethin-N-oxide die Absorptionsmaxima in demselben Bereich (Aufnahmen in Methanol):



2-Phenyl-Δ¹-pyrrolin-N-oxid bei 288 nm



Benzaldehyd-N-methyl-nitron bei 288 nm



Benzaldehyd-N-cyclohexyl-nitron bei 291 nm

Aus diesen Daten muß man folgern, daß für Verbindung 12 ein Absorptionsmaximum bei 260 nm zu erwarten ist. Für 4c hingegen muß das Maximum bei längeren Wellen als 290 nm auftreten, da die konjugiert angeordnete zweite Doppelbindung eine zusätzliche Verschiebung bewirkt. Die Verschiebung liegt eventuell für Verbindung 4c in der Größenordnung von 20 bis 22 nm, wenn man sie mit den Polyenen vergleicht⁶⁷⁾.

Für das aus 3c hervorgegangene asymmetrische Nitron wird das Absorptionsmaximum bei 311 nm gefunden mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von 10 600 $\frac{\text{cm}^2}{\text{mmol}}$. Daraus ergibt sich

nach den vorherigen Ausführungen, daß bei der Cyclisierung das 3,4,4-Trimethyl-3-phenyl-4H-pyrazol-1-oxid (4c) entstanden ist.

Weitere Beweise liefern die Elektronenspektren zweier Imidazolin-N-oxide (13 und 14)^{68,69}, die in Tabelle 4 mit aufgenommen sind. Speziell das UV-Spektrum des 5-Äthyl-5-methyl-2-oxo-4-phenyl-3-imidazolin-3-oxids (14)⁶⁹, welches einen analogen Aufbau aufweist, stimmt nach Lage und Extinktion mit 4c überein. In Abbildung 4 sind die UV-Spektren einiger ausgewählter Verbindungen und der Vergleichssubstanz 14 wiedergegeben.

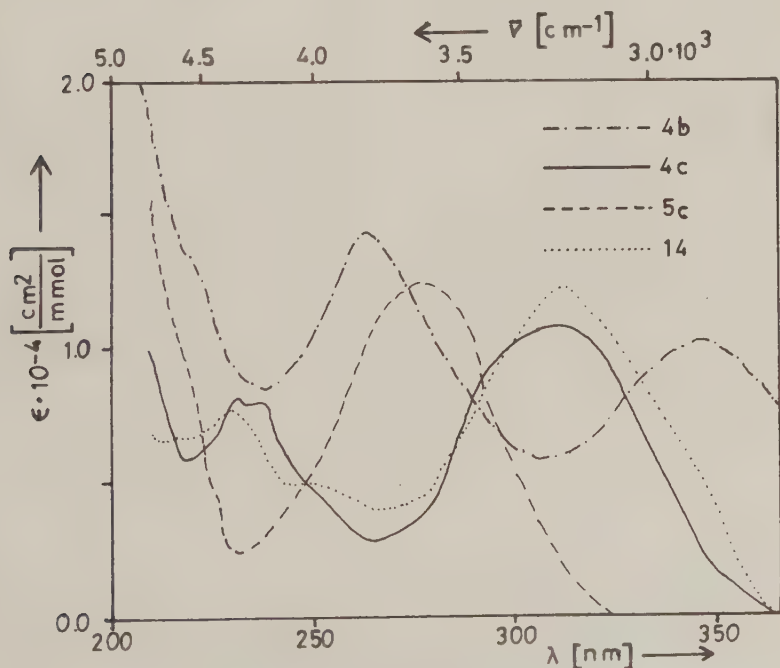


Abbildung 4:

UV-Spektren der Verbindungen 4b, 4c, 5c und 14 (in Äthanol)

Verbindung	δ [ppm]			Lösungsmittel
	aliphatische Protonen	Phenylprotonen m- und p- ständig	o-ständig Oxid-Seite	
<u>4a</u> 62) <u>5a</u> 61,63)	1.82(s,6H)	7.54(m,6H)	8.00(m,4H)	CH ₂ Cl ₂
	1.65(s,6H)	7.47(m,6H)	8.04(m,4H)	CH ₂ Cl ₂
	1.68(s,6H)	7.44(m,6H)	8.01(m,4H)	CDCl ₃
<u>4b</u>	0.63(t,6H)	7.47(m,6H)	8.01(m,2H)	CDCl ₃
	2.31(q,4H)			
<u>5b</u>	0.50(t,6H)	7.46(m,6H)	8.01(m,4H)	CDCl ₃
	2.27(q,4H)			
<u>4c</u>	1.54(s,6H)	7.43(m,3H)		CDCl ₃
	2.25(s,3H)			CCl ₄
<u>5c</u>	1.34(s,6H)	7.40(m,3H)	7.93(m,2H)	
	2.14(s,3H)			
<u>14</u> 69)	0.69(t,3H)	7.56(m,3H)		[D ₆] -DMSO
	1.70(s,3H)			
	2.07(m,2H)		8.50(m,2H)	

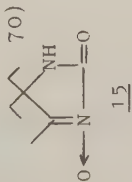
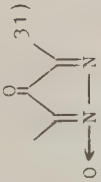
Verbindung	a l p h a t i s c h e P r o t o n e n			Lösungsmittel
			Oxid-Seite	
$\underline{4d}$ $\underline{5d}$	0.60(t, 6H) 0.41(t, 6H)	1.78(q 4H) 1.61(q, 4H)	1.94(s, 3H) 1.98(s, 6H)	CCl ₄ CCl ₄
 70 15	0.75(t, 6H)	1.90(q, 4H)	2.12(s, 3H) 2.12(s, 3H)	[D ₆] -DMSO CDCl ₃
 31		2.04	2.28	CDCl ₃

TABELLE 5: ¹H-NMR-Signale der 4H-Pyrazole und der 4H-Pyrazol-1-oxide und einiger Vergleichssubstanzen

IV.1.2 ¹H-NMR-Spektren der 4H-Pyrazol-1-oxide

Untersuchungen über Kernresonanzspektren von 4H-Pyrazol-1-oxiden liegen bisher nicht vor. Aus dem Vergleich der N-Oxide mit den 4H-Pyrazolen und mit Imidazolin-3-oxiden lassen sich einige Schlußfolgerungen ziehen.

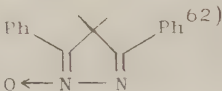
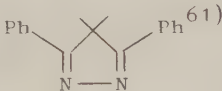
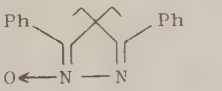
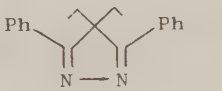
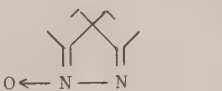
Die zur Nitrongruppe ortho-ständigen Phenylprotonen werden am stärksten zu niedrigerem Feld verschoben ($\delta=8.33$ ppm; s. Tabelle 5). Das findet seine Erklärung darin, daß elektro-nenziehende Substituenten - in diesem Fall die Nitrongruppe - eine Verminderung der Abschirmung in der Reihenfolge $o > p > m$ verursachen⁵³⁾. Aus diesem Befund folgt, daß der Nitronsauerstoff in der aliphatisch-aromatisch substituierten Verbindung 4c auf der Seite des Phenylrings steht, wie schon aus dem UV-Spektrum geschlossen wurde.

Im 4,4-Diäthyl-3,5-dimethyl-4H-pyrazol sind die Methylgruppen gleichwertig und ergeben deshalb ein Signal bei $\delta=1.98$ ppm. Im Spektrum des entsprechenden N-Oxids 4d treten zwei Signale der Methylgruppen bei $\delta=1.54$ und 2.12 ppm auf. Hier bewirkt der -I-Effekt der Nitrongruppe eine stärkere Entschirmung der benachbarten Methylgruppe, d.h. ihr ist der höhere δ -Wert zuzuordnen. Eine Bestätigung dafür liefern die Kernresonanzspektren einiger Imidazolin-3-oxide, wovon als Beispiel das 5,5-Diäthyl-4-methyl-2-oxo-3-imidazolin-3-oxid⁷⁰⁾ (15) in Tabelle 5 mit angeführt ist.

IV.1.3 IR-Spektren der 4H-Pyrazol-1-oxide

Die IR-Spektren liefern einen weiteren Beweis für die Bildung der N-Oxide. Die dafür charakteristischen Banden um 1200 cm^{-1} treten beim Vergleich mit den 4H-Pyrazolen hinzu.

Tabelle 6: IR-Absorptionen der 4H-Pyrazol-1-oxide in KBr cm^{-1}

Verbindung	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{N}=\text{O}}$	ν_{Ring}	$\Gamma_{\text{C}-\text{H}}$
<u>4a</u>  ⁶²⁾	1515 1550	1140	1585 1490	780 700
<u>5a</u>  ⁶¹⁾	1520(s) 1511(s)		1582(w) 1495(s)	781(vs) 702(vs)
<u>4b</u> 	1525(vs) 1560(s)	1150(m) 1222(m)	1590(m) 1499(m)	778(s) 696(s)
<u>5b</u> 	1512(s) 1523(s)		1590(vw) 1499(m)	776(vs) 701(vs)
<u>4c</u> 	1530(vs) 1627(s)	1145(m) 1163(s)	1574(m) 1495(s)	781(s) 706(s)
<u>5c</u> 	1525(s) 1579(s)		1572(sh) 1498(m)	785(vs) 706(vs)
<u>4d</u> 	1593(vs) 1626(m)	1245(s) 1296(m)		
<u>5d</u> 	1580(vs)			

ν = Valenzschwingung

Γ = out-of-plane Deformationsschwingung

(s. Tabelle 6) Auffallend ist die niedrige Wellenzahl der aromatisch substituierten Nitrone bei 1145 cm^{-1} . Im aliphatischen Nitron 4d tritt die N-Oxid-Bande bei 1245 cm^{-1} auf. Auch die C=N-Valenzschwingung der aromatisch substituierten Nitrone erscheint bei niedrigeren Wellenlängen.

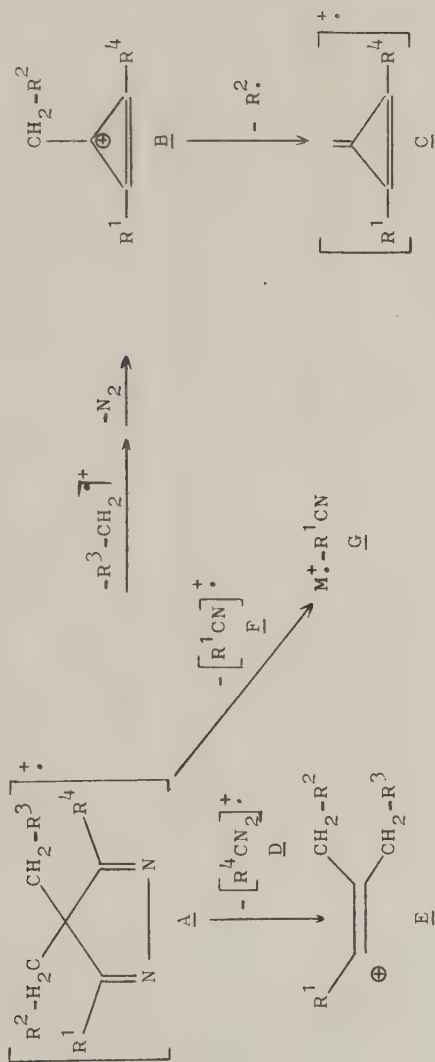
IV.1.4 Massenspektren der 4H-Pyrazole und 4H-Pyrazol-1-oxide

In den Massenspektren der untersuchten 4H-Pyrazole tritt immer der Molekülpeak auf. Anhand der Abbaufragmente sollen vier Zerfallswege herausgestellt werden:

1. Die Bildung eines Cyclopropenringes
2. Die Bildung eines substituierten Äthylens
3. Die Abspaltung eines Nitrils
4. Die McLAFFERTY-Umlagerung der aromatisch substituierten Pyrazole (5a und b) unter Bildung eines Nitrils und eines Azirins

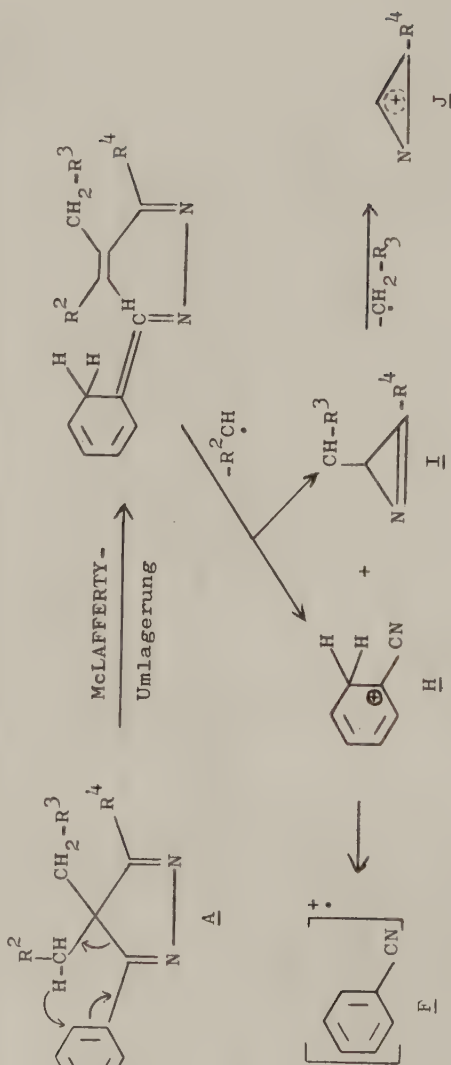
Diese Zerfallskaskaden zeigen die Schemata 1 und 2. Betrachtet man dagegen die 4H-Pyrazol-1-oxide, so findet man einen im Vergleich zum 4H-Pyrazol doppelt so intensiven Molekülpeak. Neben der Abspaltung des Nitronsauerstoffs tritt besonders bei den aromatisch substituierten N-Oxiden 4a - c die NO-Abspaltung auf. Außerdem findet man die Ablösung einer Methylgruppe. Es fällt auf, daß das beim asymmetrischen Pyrazol 5c nicht nachweisbare Äthylenbruchstück (E) beim N-Oxid 4c auftritt (s. Schema 3). Bei N-Oxiden mit einer benachbarten Methylgruppe dominiert meist die OH-Abspaltung^{70,71}). Dieser "ortho"-Effekt⁷²) wird bei Verbindung 4d nicht beobachtet.

Schema 1: Zerfall der 4H-Pyrazole



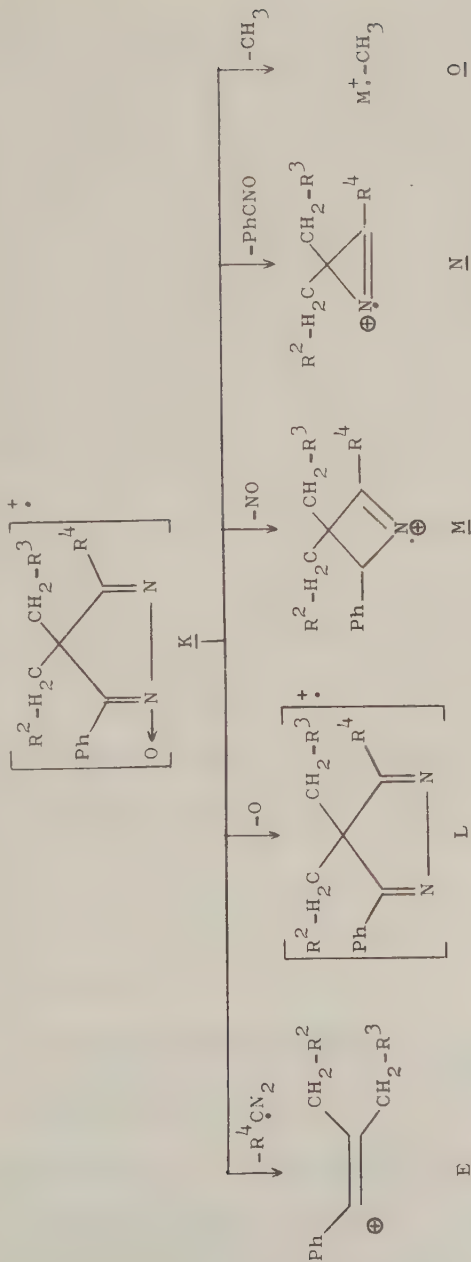
Verbindung	Massenspektrometrischer Abbau: m/e (% rel. Intensität)						
	A (M ⁺)	B	C	D	E	F	G
5a	248(31)	205(37)	204(7)	•/•	131(3)	103(19)	145(34)
5b	276(30)	219(100)	204(42)	117(6)	159(51)	103(16)	173(3)
5c	186(35)	143(34)	142(2)	•/•	•/•	103(8)	83(12)
5d	152(7)	95(41)	•/•	55(100)	97(15)	41(100)	111(10)

Schema 2: McLafferty-Umlagerung und anschließender Zerfall der 4H-Pyrazole



Verbindung	Massenspektrometrischer Abbau: ^m / _e (% rel. Intensität)				
	A (M ⁺)	F	H	I	J
5a	248(31)	103(19)	104(57)	130(28)	115(4)
5b	276(30)	103(16)	104(59)	144(6)	115(18)
5c	186(35)	103(8)	104(20)	68(11)	•/•

Schema 3: Zerfall der 4H-Pyrazol-1-oxide



Verbindung	Massenspektrometrischer Abbau: m/e (% rel. Intensität)				
	K (M ⁺)	E	L	M	N
4a ⁶²	264(64)	131(75)	248(39)	234(71)	145(39)
4b	292(49)	159(25)	276(3)	262(62)	173(2)
4c	202(100)	131(33)	186(2)	172(89)	83(31)
4d	168(64)	97(43)	152(3)	138(4)	•/•
CH ₃ für Ph					?
					277(13)
					187(2)
					153(4)

IV.1.5 Oxygenierung und Desoxygenierung

Die Oxygenierung des 4,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-4H-pyrazols (5a) gelang DOLBIER und WILLIAMS⁶²⁾. Sie verwandten als Oxydationsmittel die Trifluorperessigsäure und erhielten nach chromatographischer Trennung das N-Oxid 4a in nur vierprozentiger Ausbeute. Es fällt auf, daß diese Oxydationsmethode beim fünfgliedrigen Ketazin so schlechte Ergebnisse zeitigt, während sie bei siebengliedrigen Ketazinen mit mehr Erfolg angewandt wird⁷³⁾. Eigene Versuche, das asymmetrische 4H-Pyrazol (5c) mit 30prozentigem Wasserstoffperoxid in Eisessig⁷⁴⁾, mit Peroxydichlormaleinsäure^{75a,76)} oder mit m-Chlorperoxybenzoesäure⁷⁷⁾ zu oxydieren, mißlangen leider, obwohl gerade letzteres mit sehr gutem Erfolg bei der Oxydation von 4,5-Dihydrochlorpyridazinen⁶²⁾ eingesetzt wird.

Zur Sauerstoffabspaltung aus N-Oxiden dienen Phosphor-III-Verbindungen^{75b)} wie Phosphortrihalogenide, Phosphorigsäure-ester und Phosphinderivate.

Der Mechanismus der Oxygenierung wird folgendermaßen gedeutet, ohne nun in allen Einzelheiten geklärt zu sein:

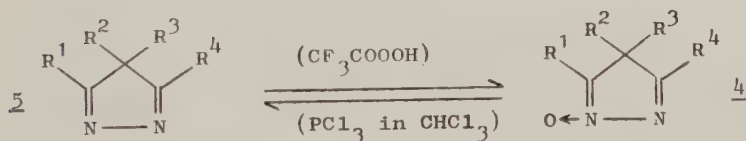


Es wurde auch untersucht, in welcher Reihenfolge sich das Reduktionsvermögen der Phosphor-III-Verbindungen verstärkt⁷⁸⁾. Dabei stellte sich heraus, daß Phosphortrichlorid das stärkste Reduktionsmittel ist.

Eigene Versuche mit Phosphortrichlorid in wasserfreiem Chloroform zeitigten folgende Ergebnisse: Kurze Reaktionszeiten erbrachten nur eine minimale Desoxygenierung. So war

erst nach achtstündigem Sieden ein beträchtlicher Teil des N-Oxids 5b desoxygeniert. Dabei wurden keine Nebenprodukte beobachtet. Die Desoxygenierung wurde dünnschichtchromatographisch kontrolliert. Als einziges Laufmittel erwies sich die Mischung Chloroform/Methanol im Verhältnis 98:2 geeignet, Pyrazol und Pyrazol-N-oxid zu trennen. Die Reduktion von 4c brachte außer dem Pyrazol 5c auch Zersetzungsprodukte, die nicht weiter untersucht wurden. Die Reduktion von 4a wird bei DOLBIER⁶²⁾ nicht erwähnt. Die Entstehung von 4d wurde mit Phosphortrichlorid überprüft²⁴⁾.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Oxygenierung und Desoxygenierung wechselseitig wohl möglich aber schwierig ist:

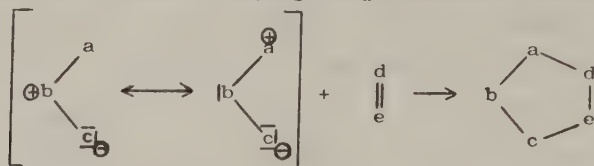


Der von COATS und KATRITZKY⁷⁹⁾ entwickelte Nachweis auf N-Oxide, in welchem diese N,N-Dimethylanilin zum Kristallviolett oxydieren, schlug fehl. Wahrscheinlich liegt es daran, daß der Sauerstoff sehr fest am 4H-Pyrazol haftet. Dies äußert sich ja auch darin, daß die Desoxygenierung mit Phosphortrichlorid relativ hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten benötigt.

IV.1.6 1,3-Dipolare Cycloaddition am 4H-Pyrazol-1-oxid

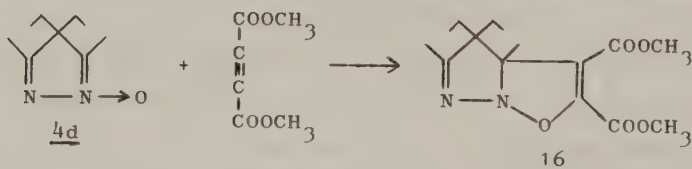
Nitrone zählen nach HUISGEN⁸⁰⁾ zu den 1,3-Dipolen. Bei diesen Dipolen ist die positive Ladung ein Elektronensextett, die negative Ladung ein Oktett, wobei mindestens zwei Elektronen ein freies Elektronenpaar bilden müssen⁸¹⁾. Solche Dipole

können mit beliebigen Doppel- und Dreifachbindungen, den Dipolarophilen, fünfgliedrige Ringsysteme bilden. Ganz allgemein läßt sich dieser Vorgang folgendermaßen formulieren:



Auch an Nitronen wurden schon verschiedentlich solche 1,3-dipolare Cycloadditionen mit Erfolg durchgeführt z.B. an Pyrrolin-N-oxiden mit Phenylisocyanat⁸²⁾, an Imidazolin-3-oxiden mit Acetylderivaten^{69,70)}, an 4-Pyrazolon-1,2-dioxiden mit Acrylverbindungen bzw. Vinyläthern⁸³⁾, an Tetrahydropyrazin-1-oxiden mit Acetylendicarbonsäuredimethylester⁸⁴⁾.

Aus dem N-Oxid 4d entsteht mit Acetylendicarbonsäuredimethylester in Tetrahydrofuran die folgende Verbindung:



Das Massenspektrum des neu gebildeten Produkts 16 zeigt den erwarteten Molekülpeak (m/e 310) sowie den typischen Zerfall für einen Methylester. Im IR-Spektrum ist die Nitron-Bande verschwunden, dafür treten besonders deutlich die beiden Carbonylschwingungen (1733 und 1709 cm^{-1}) und die $\text{C}=\text{C}$ -Schwingung (1595 cm^{-1}) hinzu. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale. Man erhält das 4,4-Diäthyl-2,3-dimethoxycarbonyl-3a,5-dimethyl-3a,4-dihydropyrazolo[2,3-b]isoxazol (16).

So liefert auch diese Umsetzung einen weitere chemischen Nachweis für die Nitronstruktur.

IV.2 Einwirkung saurer Reagentien auf (E,Z)-1,3-Dioximino-1,3-diphenyl-propanon-(2)

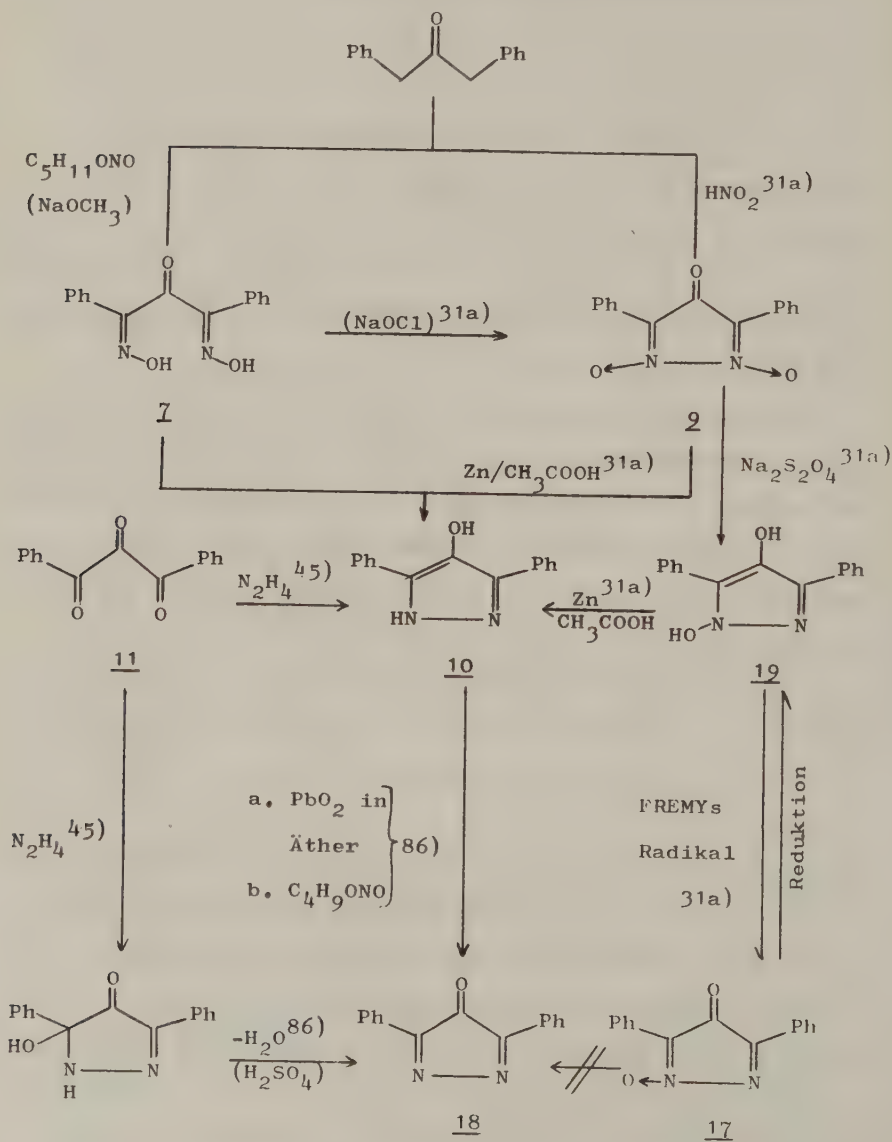
Die oben beschriebene Methode der Cyclisierung der mittelständig peralkylierten 1,3-Dioxime mit Thionylchlorid wurde auch an einem amphi-1,3-Dioxim ausprobiert. Dabei sollte geklärt werden, wie sich das amphi-Dioxim unter den genannten Bedingungen verhält. Das Dioxim 7 unterscheidet sich von den vorherigen Verbindungen außer in der Stellung der Oximgruppen zueinander noch darin, daß es zwischen den beiden Oximgruppen eine Carbonylgruppe trägt.

Wie schon früher erwähnt, gelingt eine oxidative Cyclisierung von 7 zum Pyrazol-1,2-dioxid (9)^{31a}). Die Reduktion dieses Dioxids führt weder zum 4-Oxo-3,5-diphenyl-pyrazol-1-oxid (17) noch zum 3,5-Diphenyl-pyrazolon-(4) (18). Man erhält stattdessen das 1,4-Dihydroxy-3,5-diphenyl-pyrazol (19)^{31a}), welches sich mit Hilfe von FREMYs Radikal⁸⁵) zum Pyrazol-1-oxid (17) oxidieren läßt^{31a}). Den Grundkörper, das Pyrazolon (18), erhält man durch Oxydation⁸⁶) von 4-Hydroxy-3,5-diphenyl-pyrazol (10) mit a) Bleidioxid in Äther und b) Butylnitrit.

Die Chemie des Pyrazolon-(4) ist in Schema 4 zusammengestellt.

Wenn sich das amphi-Dioxim 7 analog den peralkylierten anti-Dioximen verhielte, müßte man mit Thionylchlorid Verbindung 17 erhalten. Die identische Methode führte jedoch zu keinem Ergebnis. So wurde durch Variation der Versuchsbedingungen versucht, wenigstens das Reaktionsverhalten aufzuklären und möglichst zu einem Ringschluß zu kommen. Dazu wurden diverse Lösungsmittel ausprobiert sowie die sauren Reagentien und die Reaktionsbedingungen variiert (Verdünnung, Temperatur,

Schema 4: Die Chemie des Pyrazolon-(4)



Einwirkungsdauer und Aufarbeitung). Doch bei all diesen Versuchen wurde kein N-Oxid isoliert. Lange Zeit war überhaupt unklar, was geschieht. Es gelang schließlich, elf Produkte zu isolieren und zu identifizieren, so daß Rückschlüsse auf den Reaktionsablauf möglich waren.

Aus den etwa drei Dutzend Umsetzungen werden nur sieben Varianten herausgegriffen, weil die anderen entweder keine neuen Erkenntnisse brachten oder zu keinem faßbaren Ergebnis führten.

IV.2.1 Umsetzung mit Thionylchlorid in Chloroform und in Tetrahydrofuran

Auf Verbindung 7, gelöst in Chloroform, läßt man bei Zimmertemperatur Thionylchlorid einwirken. Nach dem Entsäuern der Lösung wird das Chloroform abgezogen und der ölige Rückstand mit Äther versetzt. Es scheiden sich Kristalle ab, die aus Aceton umkristallisiert werden. Sie werden als Oxalsäuredianilid (20) identifiziert. Aus dem Öl wird weiterhin Benzonitril (21) und Benzoesäure isoliert.

Aus einer analogen Umsetzung mit Thionylchlorid in Tetrahydrofuran und anschließender wasserfreier Aufarbeitung wurde ebenfalls Oxalsäuredianilid (20), Benzonitril (21) und außerdem Anilinhydrochlorid isoliert. Letzteres dürfte aus dem Oxalsäuredianilid entstanden sein.

Während Benzonitril und sein Verseifungsprodukt, die Benzoesäure, als Zersetzungsprodukt zu erwarten waren, überraschte die Entstehung des Oxalsäuredianilids (17). Denn dieses Anilid wird bei doppelter BECKMANN-Umlagerung aus syn-Benzildioxim (15) gebildet und steht weder im Einklang mit

einer amphi-Form noch erklärt es die Abspaltung der Carbonylgruppe der Verbindung 7.

IV.2.2 Umsetzung mit Thionylchlorid in Schwefeldioxid

Das Dioxim 7 wird in flüssigem Schwefeldioxid aufgeschlämmt und das Thionylchlorid bei -25°C zugetropft. Binnen vierzehn Tagen färbt sich das Reaktionsgemisch langsam rot. Schwefeldioxid und unumgesetztes Thionylchlorid werden abgezogen. Aus dem nach Benzonitril riechenden Restöl scheiden sich nach längerem Stehen Kristalle ab, die wiederum als Oxalsäuredianilid nachgewiesen werden. Das Restöl wird einer Kugelrohrdestillation unterzogen. Dabei wird das Benzonitril abdestilliert. Der Sumpf wird mit Petroläther versetzt. Binnen einiger Tage scheiden sich an den Wandungen Kristalle ab. Die isolierte Menge betrug nur 10 mg. Diese Kristalle haben einen Schmelzpunkt von 107°C . Molekülpeak und Analyse sprechen für zwei mögliche Verbindungen: Diphenylfurazan (Schmp. 94°C) oder 3,5-Diphenyl-1,2,4-oxadiazol (22) (Schmp. 108°C). Die Entscheidung, welche der beiden Verbindungen vorlag, wurde anhand des Infrarotspektrums¹⁶⁾ zugunsten von 22 getroffen.

Das Oxadiazol 22 kann auf zwei Wegen entstehen:

1. aus dem anti-Benzildioxim durch halbseitige BECKMANN-Umlagerung und anschließende Wasserabspaltung¹⁵⁾,
2. durch 1,3-dipolare Cycloaddition aus Benzonitril-N-oxid und Benzonitril^{87a)}.

Dabei taucht hier zusätzlich die Frage auf, ob das 3,5-Diphenyl-1,2,4-oxadiazol (22) überhaupt direkt, d.h. ohne Spaltung des anti-Benzildioxims, entsteht, wie allgemein in

der Literatur beschrieben, oder ob die Bildung über den zweiten Weg verläuft. Diese Frage ergab sich bei der Auswertung und wurde nicht weiter untersucht.

Eine Bestätigung für das Auftreten des Benzonitril-N-oxids als Zwischenstufe liefert eine weitere Umsetzung.

IV.2.3 Umsetzung mit Polyphosphorsäure bzw. Kaliumhydrogensulfat

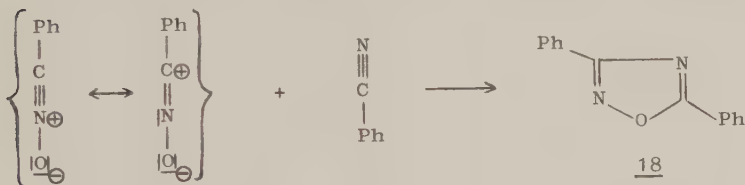
Bei der Umsetzung des Dioxims 7 in 90°C heißer Polyphosphorsäure wurde N,O-Dibenzoylhydroxylamin (23) und Benzhydroxamsäure (24) isoliert und durch Schmelzpunkt und Infrarotspektrum identifiziert. Weitere isolierbare Zersetzungsprodukte sind Benzamid und Benzoessäure.

Die Benzhydroxamsäure (24) dürfte aus Benzonitril-N-oxid (25) gebildet werden. Diese Reaktion wird besonders durch Säuren katalysiert^{87b)}.

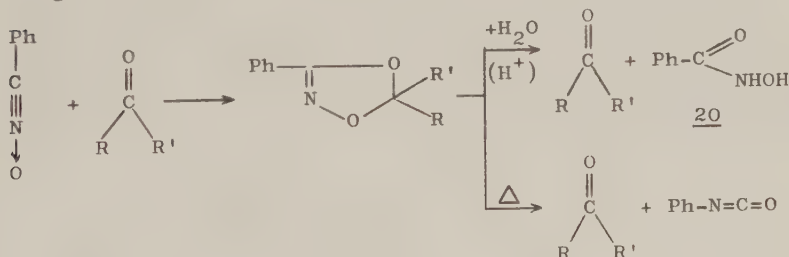
Ein weiterer Versuch der Umsetzung von 7 mit Kaliumhydrogensulfat in siedendem Benzol zeitigte das analoge Ergebnis: Benzonitril (21), Benzamid, Benzoessäure und N,O-Dibenzoylhydroxylamin (23).

Somit ist erwiesen, daß bei der Einwirkung saurer Reagenzien auf die amphi-Form des 1,3-Dioximino-1,3-diphenylpropanon-(2) das Benzonitril-N-oxid (25) entsteht. Dieses N-Oxid 25 besitzt bei 18°C nur eine Stabilität von 30 bis 60 Minuten^{87c)} und ist eine äußerst reaktive Verbindung. Seine Reaktivität beruht primär darauf, daß es ein 1,3-Dipol ist und mit allen Dipolarophilen reagieren kann^{80,87)}. Die in diesem Zusammenhang wichtigsten Reaktionen seien kurz skizziert:

1. Benzonitril-N-oxid dimerisiert primär zum 3,4-Diphenyl-1,2,5-oxadiazol-2-oxid, dem Diphenylfuroxan^{87d}). Auffallenderweise wurde aus keinem der Ansätze dieses Dimerisationsprodukt isoliert.
2. Benzonitril-N-oxid reagiert mit Benzonitril zum 3,5-Diphenyl-1,2,4-oxadiazol (22), wie schon oben beschrieben^{87a}):



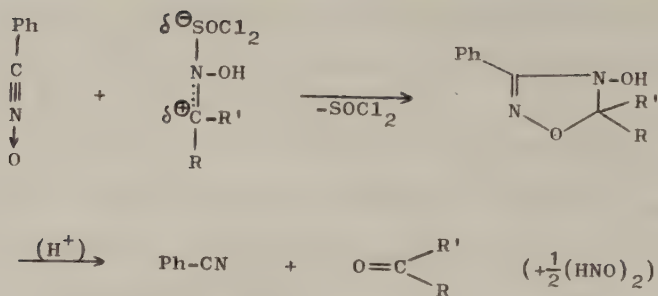
3. Benzonitril-N-oxid reagiert mit der Carbonyldoppelbindung von Ketonen zum 1,3,4-Dioxazol^{87c}).



Das Diazol ist ein cyclisches Acetal und wird

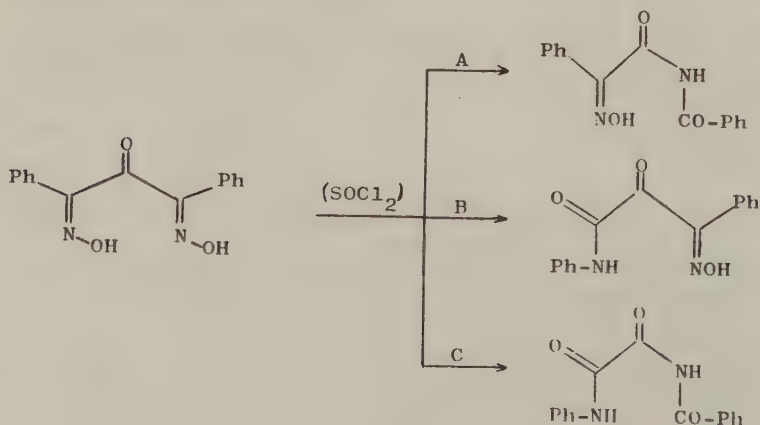
- a) mit Mineralsäuren leicht in das Ausgangsketon und Benzhydroxamsäure gespalten und
- b) thermisch zum Ausgangsketon und Phenylisocyanat zersetzt.

4. Benzonitril-N-oxid reagiert mit der C=N-Doppelbindung von Ketoximen in Gegenwart saurer Katalysatoren zum 4-Hydroxy-1,2,4-oxadiazolin^{87f}):



Nach dieser Reaktion entsteht aus einer Oximgruppe eine Carbonylgruppe, d.h. es bildet sich ein 1,2-Diketon, wie die Umsetzung von 7 mit Thionylchlorid in Aceton im nächsten Kapitel beweist.

Außerdem muß man annehmen, daß Thionylchlorid als saures Reagens BECKMANN-Umlagerungen an 7 initiiert, entweder an der (E)-Oximgruppe (A) oder an der (Z)-Oximgruppe (B) oder an beiden Oximgruppen (C).



Die Reaktion dieser Umlagerungsprodukte mit dem reaktiven Benzotrinitril-N-oxid läßt eine unabsehbare Reihe von Folgeprodukten entstehen, die größtenteils sicherlich instabil sind.

Auffallend ist bei der Umsetzung des Dioxims 7 mit Polyphosphorsäure die Bildung des N,O-Dibenzoyl-hydroxylamins (23) neben der Benzhydroxamsäure (24). FREEMAN⁸⁸⁾ beobachtete bei der Einwirkung von Perchlorylfluorid auf Benzaldoxim ein gleichartiges Verhalten. Außer O-Benzoyl-benzaldoxim und trans- α -Nitrostilben findet er wie hier 3,4-Diphenyl-1,2,4-oxadiazol (22), N,O-Dibenzoyl-hydroxylamin (23) und Benzoesäure. "Die Entstehung dieser Produkte ist obskur", schreibt er. Sie dürfte ebenfalls in der Bildung des Benzonitril-N-oxids zu suchen sein, das als Zwischenprodukt entsteht.

IV.2.4 Umsetzung mit Thionylchlorid in Aceton

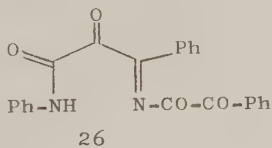
Bei der Umsetzung des Dioxims 7 in Aceton mit Thionylchlorid erhält man nach mehrstündigem Sieden einen öligen Rückstand. Daraus wird wiederum Oxalsäuredianilid (20) und Ammoniumchlorid isoliert. Aus der Mutterlauge scheiden sich bei -30°C nach längerer Zeit Kristalle ab, die aus Äthanol umkristallisiert werden.

Die massenspektrometrische Molekulargewichtsbestimmung ergibt ein Molekulargewicht von 384. Eine Bestätigung liefert eine dampfdruckosmometrische Bestimmung in Aceton mit 387. Mit Hilfe der Elementaranalyse ergibt sich die Zusammensetzung $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt außer Phenylprotonen nur ein mit Deuterium austauschbares Proton bei $\delta = 11,10$ ppm. Im IR-Spektrum treten mehrere scharfe Banden zwischen 1675 und 1760 cm^{-1} auf, d.h. im Absorptionsbereich der Carbonylgruppen. Da es unwahrscheinlich ist, daß unter den genannten Reaktionsbedingungen eine Oximgruppe erhalten geblieben ist, muß das austauschbare Proton einer Amidgruppe

Tabelle 7: Hochaufgelöstes Massenspektrum der Verbindung 26

m/e	Prozent rel. In- tensität	Summenformel	Zuordnung
384.1179	1.81	$C_{23}H_{16}N_2O_4$	M^+
265.0712	1.35	$C_{16}H_{11}N O_3$	$M^+ - 119$ (Ph-N=C=O)
253.0740	1.36	$C_{15}H_{11}N O_3$	$M^+ - 131$ (Ph-C=N-CO)
251.0816	0.31	$C_{15}H_{11}N_2O_2$	$M^+ - 133$ (Ph-CO-CO)
249.0806	3.53	$C_{16}H_{11}N O_2$	$M^+ - 135$ (Ph-N )
237.0755	4.58	$C_{15}H_{11}N O_2$	$M^+ - 147$ (Ph-N )
236.0744	4.15	$C_{15}H_{10}N O_2$	Ph-C=N-CO-CO-Ph
225.0815	1.86	$C_{14}H_{11}N O_2$	(Ph-CO) ₂ NH
210.0659	15.18	$C_{14}H_{10} O_2$	Ph-CO-CO-Ph
209.0859	1.08	$C_{14}H_{11}N O$	
198.0820	0.34	$C_{12}H_{10}N_2O$	(Ph-N=N-Ph) ↓ O
197.0822	0.86	$C_{13}H_{11}N O$	(Ph-CO-NH-Ph)
148.0397	6.87	$C_8 H_6 N O_2$	Ph-NH-CO-CO
134.0361	3.34	$C_8 H_6 O_2$	Ph-CO-CHO
133.0072	2.80	$C_8 H_5 O_2$	Ph-CO-CO
131.0386	0.34	$C_8 H_5 N O$	Ph-C ₂ NO
106.0368	42.32	$C_7 H_6 O$	Ph-CHO
105.0359	100.00	$C_7 H_5 O$	Ph-CO
104.0466	18.14	$C_7 H_6 N$	Ph-C=NH
103.0424	95.37	$C_7 H_5 N$	Ph-C-N
77.0614	99.04	$C_6 H_5$	Ph

zugeordnet werden. Da im hochaufgelösten Massenspektrum (s. Tabelle 7) u.a. die Bruchstücke für Benzonitril, Phenylisocyanat und eine phenylsubstituierte 1,2-Diketongruppe auftreten, wird der Substanz mit dem Molekulargewicht 384 folgendes Aussehen zugeschrieben, wobei das Grundgerüst des Ausgangsdioxims 7 erhalten bleibt:



Folglich handelt es sich wahrscheinlich um 2-Oxo-3-phenyl-3-phenylglyoxyl-imino-propansäureanilid (26).

Führt man die Reaktion in Aceton bei -15°C mit verdünntem Thionylchlorid durch, so erhält man wiederum N,O-Dibenzoylhydroxylamin (23).

In Schema 5 sind die Produkte zusammengefaßt, die bei der Einwirkung saurer Reagentien auf Verbindung 7 entstehen. Es konnte kein direkt aus Verbindung 7 gebildetes Cyclisierungsprodukt isoliert werden. Das 3,5-Diphenyl-1,2,4-oxadiazol (22) ist aus zwei Zerfallsbruchstücken entstanden, Auffallend ist die intermediäre Bildung des Benzonitril-N-oxids.

V. Zusammenfassung

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war die Cyclisierung von 1,3-Dioximen durch Einwirkung saurer Reagentien. Die Voraussetzung dafür war die Synthese der 1,3-Dioxime.

Es gelang, mit Hilfe eines extensiven Überschusses an Hydroxylamin aus mittelständig peralkylierten 1,3-Diketonen folgende 1,3-Dioxime darzustellen: (Z,Z)-3,3-Dibenzoylpentan-dioxim (3b) und das 3,3-Dimethyl-(E)-2-(Z)-4-dioximino-4-phenyl-butan (3c). Das 2,2-Dibenzoyl-propan-dioxim ließ sich nicht isolieren. Daneben entstehen die früher als "Monoxime" bezeichneten, inzwischen als 2-Isioxazoline erkannten Verbindungen durch Reaktion von nur einer der beiden Carbonylgruppen. Man erhält das 4,4-Diäthyl-5-hydroxy-3,5-diphenyl-2-isoxazolin (2b), das 5-Hydroxy-3,4,4-trimethyl-5-phenyl-2-isoxazolin (2c) und das 5-Hydroxy-4,4-dimethyl-3,5-diphenyl-2-isoxazolin (2a), die auch als Vergleichssubstanzen gesondert dargestellt wurden. Die letzte Verbindung (2a) wurde auch zum 5-Äthoxy-4,4-dimethyl-3,5-diphenyl-2-isoxazolin (6) acetalisiert.

Bisher wurde aus dem 3,3-Diäthyl-pentandion-2,4-dioxim (3d) nur in flüssigem Schwefeldioxid mit Thionylchlorid das 4,4-Diäthyl-3,5-dimethyl-pyrazol-1-oxid (4d) gewonnen. Durch Abänderung der Reaktionsbedingungen - Ersatz des Schwefeldioxids durch Chloroform und starke Verdünnung der Reaktionspartner - kann die Umsetzung vereinfacht und auf andere 1,3-Dioxime ausgedehnt werden. So erhält man aus 3b das 4,4-Diäthyl-3,5-diphenyl-4H-pyrazol-1-oxid (4b) und aus 3c das 3,4,4-Trimethyl-5-phenyl-4H-pyrazol-1-oxid (4c). Die Nitron-

struktur dieser Verbindungen wurde mit spektroskopischen (besonders UV) und mit chemischen Methoden gesichert. Ein Vergleich mit den jeweiligen Grundkörpern, den 4H-Pyrazolen (5), war möglich, da diese direkt aus den 1,3-Diketonen mit Hydrazin und aus den Nitronen (4) durch Desoxygenierung mit Phosphortrichlorid darstellbar sind. Dabei ließ sich das von DOLBIER durch Oxydation von 4,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-4H-pyrazol (5a) erhaltene 4,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-4H-pyrazol-1-oxid (4a) zur Untermauerung der Versuchsergebnisse heranziehen. Ein weiterer chemischer Nachweis für die Nitronstruktur war die an Verbindung 4d durchgeführte 1,3-dipolare Cycloaddition mit Acetylendicarbonsäureester.

Die Darstellung eines 1,3-Dioxims mit mittelständiger Carbonylgruppe, des (E,Z)-1,3-Dioximino-1,3-diphenyl-propanon-(2) (7) wurde optimiert und die Konfigurationszuweisung gesichert. Verbindung 7 liegt in der amphi-Form vor. Die Einwirkung verschiedener saurer Reagentien - Thionylchlorid, Polyphosphorsäure, Kaliumhydrogensulfat - unter vielfachen Variationen der Versuchsbedingungen führen beim Dioxim 7 nicht in analoger Reaktion zum Pyrazolon-N-oxid. Stattdessen tritt als intermediäres Zwischenprodukt das sehr reaktive Benzonitril-N-oxid auf. Dieses führt zur Bildung von Benzhydroxamsäure, N,O-Dibenzoyl-hydroxylamin und Benzonitril. Infolgedessen reagieren Benzonitril-N-oxid und Benzonitril in 1,3-dipolarer Cycloaddition zum 3,5-Diphenyl-1,2,4-oxadiazol. Außerdem entsteht Oxalsäuredianilid und 2-Oxo-3-phenyl-3-phenylglyoxyl-imino-propansäureanilid (26).

Die BECKMANN-Reaktion wird die Mona Lisa der molekularen Umlagerungen genannt⁸⁹⁾. Dieser Name besteht zurecht, denn

die Entstehung des Benzonitril-N-oxids aus Verbindung 7 (und auch aus Benzaldoxim) läßt sich bisher nicht schlüssig erklären.

VI. Experimenteller Teil

Die Bestimmungen wurden mit folgenden Geräten durchgeführt:

Schmelzpunkte (unkorrigiert): Mikroheiztisch nach KOFLER

der Fa. REICHERT AUSTRIA

Dünnschichtchromatogramme: DC-Karten SI F (Silicagel mit

Fluoreszenzindikator) der Fa.

RIEDEL-de HAËN

Elementaranalysen: PERKIN-ELMER 240 Elemental Analyzer

Molekulargewichte: Dampfdruck-Osmometer der Fa. KNAUER

UV-Spektren: BECKMAN DK-2A Spektralphotometer

IR-Spektren: PERKIN-ELMER Modell 157 und

Modell 257

MS-Spektren: VARIAN MAT CH-5-DF in Verbindung mit dem

Spektrosystem 100

Modell N 101/81 MS der Fa. VARIAN

^1H -NMR-Spektren: VARIAN XL 100

^{13}C -NMR-Spektren: VARIAN CFT-20

Alle aufgeführten Resonanzen beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS) als innerem Standard.

Den "Anderen Dienstkräften" des Instituts für Organische Chemie der FU Berlin sei an dieser Stelle gedankt für die Beschaffung der Chemikalien und Geräte, für die Anfertigung der Mikroanalysen und dampfdruckosmometrischen Molekulargewichtsbestimmungen sowie für die Aufnahmen der UV-, IR-, MS- und KR-Spektren.

VI.1 Dimethylmalonylchlorid

In einem Kolben mit Trockenrohr und Gasableitung zum Abzug werden zu 132g (1mol) Dimethylmalonsäure 458g (2.2mol) Phosphorpentachlorid portionsweise hinzu gegeben und umgeschüttelt. Sollte die Reaktion zu heftig werden, muß man in Eiswasser kühlen. Nachdem die Reaktion abgeklungen ist, stellt man die Lösung über Nacht in ein 50°C warmes Wasserbad. Vom unumgesetzten Phosphorpentachlorid wird abfiltriert und die Reaktionslösung über eine 30cm lange VIGREUX-Kolonne (verspiegelter Vakuummantel) fraktioniert. Man fängt folgende Fraktionen auf:

Fraktion I	bis 125°C
Fraktion II	125-153°C
Fraktion III	153-160°C

Die Fraktionen werden analog der Vorschrift für Diäthylmalonylchlorid von FLEISCHER und SIEFERT⁹⁰⁾ nochmals in der Weise fraktioniert, daß man aus Fraktion II die flüchtigen Bestandteile bis 147°C abtreibt und zu der Restlösung Fraktion III hinzugießt. Das Dimethylmalonylchlorid geht bei 158°C über.

Sdp. 158°C (Lit.⁹¹⁾ 165°C)

n_D^{20} 1.4490 (Lit.⁹¹⁾ keine Angabe)

Ausb. 98g (58%, Lit.⁹¹⁾ keine Angabe)

VI.2 Darstellung der 1,3-Diketone

VI.2.1 2,2-Dibenzoylpropan (1a)^{36,92)}

320g (2.4mol) Aluminiumchlorid werden in 1500ml wasserfreiem Benzol vorgelegt. Dazu läßt man 169g (1.0mol) Dimethylmalonylchlorid, in 800ml Benzol gelöst, unter Kühlung so langsam zutropfen, daß die Innentemperatur nicht über 20°C

ansteigt. Danach wird noch 4 h gerührt. Zur Zerlegung des Keton-Aluminiumkomplexes gießt man die Mischung vorsichtig auf etwa 1kg Eis und bringt eventuell ausgeschiedenes Aluminiumhydroxid mit etwas konz. Salzsäure in Lösung. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige noch zweimal mit Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser, 2proz. Natronlauge und wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Benzol abgezogen und das Produkt aus Äther umkristallisiert. Man erhält farblose Nadeln. Für ein analysenreines Produkt kristallisiert man nochmal aus Petroläther um.

Schmp. 99°C (Lit.³⁶) 99°C)

Ausb. 208g (82%, Lit.³⁶) 52%)

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (252.3) Ber. C 80.93 H 6.39

Gef. C 80.94 H 6.39

Mol.-Masse 252(MS)

IR(KBr): 3460(w,b), 3000(w), 2985(w), 2940(w), 1684(s),
1662(vs), 1600(s), 1581(m), 1467(s), 1454(m),
1450(m), 1391(s), 1310(w), 1265(s), 1241(s), 1181(s),
1173(m), 1162(m), 1025(w), 1008(w), 993(m), 983(w),
961(s), 952(s), 881(w), 811(m), 804(s), 728(s),
710(s), 695(m), 665 cm^{-1} (m)

UV(Äthanol): λ_{max} (1g%) = 319(2.41), 248nm(4.32)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.65(s,6H), 7.2-7.9(m,10H) ppm

VI.2.2 3,3-Dibenzoyl-pentan (1b)^{92,93)}

320g (2.4mol) Aluminiumchlorid in 1500ml Benzol werden mit 197g (1.0mol) Diäthylmalonylchlorid in 800ml Benzol, wie für Verbindung 1a beschrieben, umgesetzt. Die Umkristallisation

erfolgt aus Äther/Petroläther. Es bilden sich weiße Kristalle.

Ausb. 104g; aus der Mutterlauge werden weitere 25g gewonnen.

Schmp. 104°C (Lit.⁹³) 103-105°C)

Ausb. 129g (46%)

C₁₉H₂₀O₂ (280.4)

Mol.-Masse 280 (MS)

IR(KBr): 3460(m, sb) 2975(m), 1660(vs), 1598(m), 1580(m),
1450(m), 1300(m), 1232(s), 1222(s), 1187(m), 1023(w),
1008(w), 992(m), 941(w), 869(w), 850(m), 782(w),
778(w), 722(m), 700(s), 660 cm⁻¹(m)

UV(Äthanol): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 249(4.32), 290(sh), 322.5nm (2.46)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.69(t, J=8Hz, 6H), 2.28(q, J=8Hz, 4H),
7.0-8.0(m, 10H) ppm

VI.2.3 3-Benzoyl-3,3-dimethyl-aceton (1c)⁴²⁾

Eine Mischung von 150ml (1mol) Isobutyrophenon und 189ml (2mol) Acetanhydrid wird unter Feuchtigkeitsausschluß mit Bortrifluorid bei 0°C gesättigt. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß das nicht mehr absorbierte Bortrifluorid an Luft weiße Nebel bildet. Die Gewichtszunahme beträgt dann 99.5g. Das dunkel gefärbte, sehr zähflüssige Öl wird in eine eiskalte Lösung von 222g Natriumacetat in 500ml Wasser gegossen. Das Öl wird mit Äther extrahiert, mit Natronlauge und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird der Äther abgezogen und die Lösung im Vakuum destilliert: Sdp.₁₂ 93-135°C. Das Destillat wird anschließend über eine 20 cm lange VIGREUX-Kolonne (mit Vakuummantel) fraktioniert. Sdp.₁₂ 93-98°C Vorlauf
99-120°C unumgesetztes Isobutyrophenon
121-135°C 3-Benzoyl-3,3-dimethyl-aceton

Nach einer wiederholten Destillation der letzten Fraktion erhält man das reine Produkt.

Sdp.₁₂ 131-135°C (Lit.⁴²): Sdp.₁₄ 125-128°C)

Ausb. 97g (51%) (Lit.⁴²) 54%)

n_D^{20} : 1.5240

VI.3 Darstellung der 2-Isoxazoline

VI.3.1 5-Hydroxy-4,4-dimethyl-3,5-diphenyl-2-isoxazolin(2a)³⁵⁾

Zu 12.6g (50mmol) 2,2-Dibenzoylpropan (1a) und 7g (100mmol) Hydroxylammoniumchlorid in 300ml Methanol fügt man 8.4g (150mmol) Kaliumhydroxid, gelöst in 20ml Wasser. Nach 30stdg. Sieden wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Man versetzt mit Wasser, bis die ^{an}organischen Bestandteile gelöst sind und extrahiert mehrmals mit Äther. Die ätherische Lösung wird mit Wasser alkalifrei gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Einengen der Ätherlösung tritt Kristallbildung auf. Zur besseren Kristallisation bewahrt man diese übersättigte Lösung 2d bei -30°C auf. Man erhält weiße Kristalle.

Schmp. 167°C (Lit.³⁵) 166°C)

Ausb. 1.5g (11%)

C₁₇H₁₇NO₂ (267.3) Ber. C 76.38 H 6.41 N 5.24

Gef. C 76.70 H 6.55 N 5.13

Mol.-Masse 267 (MS)

IR(KBr): 3300(vs,b), 3072(w), 2988(m), 1592(w), 1566(w),
1496(w), 1467(s), 1462(m), 1455(m), 1410(w), 1391(m),
1374(m), 1342(w), 1333(w), 1270(w), 1259(w), 1194(w),
1174(w), 1109(s), 1101(m), 1081(m), 1040(w), 1023(w),

1009(m), 1000(w), 980(m), 974(s), 944(vw), 931(m), 922(w),
875(vw), 852(w), 770(vs), 710(vs), 700 cm⁻¹(vs)

UV(Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 252(4.02), 204(sh), 191nm(4.74)

¹H-NMR ([D₆]DMSO)

δ = 0.78(s, 3H), 1.36(s, 3H), 7.11(s, 1H), 7.3-7.8(m, 10H) ppm

MS: m/e 267(5%), 148(19), 146(14), 145(93), 144(41), 133(9),
131(5), 130(36), 115(5), 106(5), 105(64), 104(47), 103(14),
91(8), 78(6), 77(55)

VI.3.2 4,4-Diäthyl-5-hydroxy-3,5-diphenyl-2-isoxazolin (2b)

14g (50mmol) 3,3-Dibenzoyl-pentan (1b) und 7g (100mmol)

Hydroxylammoniumchlorid werden, wie für Verbindung 2a beschrieben, umgesetzt. Man erhält weiße Kristalle.

Schmp. 127°C (unter Sublimation)

Ausb. 10.3g (70%)

C₁₉H₂₁NO₂ (295.4) Ber. C 77.26 H 7.17 N 4.74

Gef. C 77.25 H 7.17 N 4.46

Mol.-Masse 295 (MS)

IR(KBr): 3440(s,b), 3060(w,b), 3000(m), 2975(m), 2950(w),
1610(w), 1580(w), 1505(m), 1450(s), 1420(w), 1395(m),
1343(w), 1340(vw), 1330(vw), 1305(w), 1245(m), 1180(w),
1161(w), 1153(w), 1102(s), 1080(s), 1070(s), 1050(w),
1040(w), 1022(w), 1010(m), 975(s), 960(m), 942(s),
881(vs), 863(s), 842(w), 770(vs), 740(m,b), 712(s),
707(m), 693(s), 682(m), 668 cm⁻¹(w)

UV(Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 252(3.99), 205(sh), 193(4.68) nm

¹H-NMR ([D₆]DMSO)

δ = 0.43(t, J=7Hz, 3H), 0.92(t, J=7Hz, 3H), 1.37(q, J=7Hz, 2H),

1.97(q, J=7Hz, 2H), 7.14(s, 1H), 7.3-7.8(m, 10H) ppm

MS: m/e 295(5%), 278(6), 176(8), 173(32), 161(9), 159(19),
158(100), 147(6), 105(37), 104(32), 91(8), 77(39)

VI.3.3 5-Hydroxy-3,4,4-trimethyl-5-phenyl-
2-isoxazolin (2c)⁴²⁾

Zu einer Lösung von 2.1g (0.03mol) Hydroxylammoniumchlorid in 15ml Wasser werden 1.6g (0.015mol) wasserfreies Natriumcarbonat hinzugegeben, sodann eine Lösung von 1.9g (0.01mol) 3-Benzoyl-3,3-dimethyl-aceton in 10ml Äthanol zugesetzt. Nach 3 stdg. Stehen wird der Alkohol im Vakuum abdestilliert und in der wässrigen Lösung die Kristallisation durch Kratzen eingeleitet. Der Niederschlag wird aus wässrigem Äthanol umkristallisiert. Es entstehen weiße, feine Nadeln.

Schmp. 147-149°C (unter Sublimation) (Lit.⁴²⁾ 148°C)

Ausb. 1.1g (53%)

C₁₂H₁₅NO₂ (205.3) Ber. C 70.22 H 7.37 N 6.82

Gef. C 70.51 H 7.43 N 6.78

Mol.-Masse 205 (MS)

IR(KBr): 3420(b,m), 3180(s,b), 3070(m), 3030(w), 3000(w),
2979(m), 2963(s), 2932(w), 2909(w), 2872(w), 1636(m),
1493(w), 1470(s), 1461(m), 1449(s), 1430(m), 1387(m),
1380(m), 1368(m), 1311(m), 1267(w), 1256(w), 1230(w),
1186(w), 1152(m), 1120(w), 1098(vs), 1074(s), 1048(m),
1039(m), 1007(w), 998(m), 989(w), 970(s), 940(w),
925(m), 894(s), 769(s), 705(s), 680 cm⁻¹(w)

UV(Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (lg ϵ) = 204(4.03), 250(2.26), 256(2.37),
260(2.25), 262(2.29), 266nm(2.06)

¹H-NMR ([D₆] DMSO): δ = 0.49(s, 3H), 1.17(s, 3H), 1.92(s, 3H),
6.83(s, 1H), 7.77(m, 5H) ppm

MS: m/e 205(2%), 188(13), 149(14), 148(100), 147(63),
133(64), 129(10), 122(8), 115(10), 106(17), 105(96),
91(8), 85(11), 84(93), 83(37), 77(45)

VI.3.4 5-Äthoxy-4,4-dimethyl-3,5-diphenyl-2-isoxazolin (6)

10,6g (40mmol) 5-Hydroxy-4,4-dimethyl-3,5-diphenyl-2-isoxazolin (2a) werden in der dafür ausreichenden Menge Äthanol gelöst und 10ml verdünnte Salzsäure zugegeben. Daraufhin wird 1h zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird mit 5proz. Natriumbicarbonatlösung neutralisiert, zur Trockne eingedampft und mit Äther im Soxhlet-Extraktor extrahiert. Der Äther wird abgezogen und der Niederschlag zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Man erhält weiße Kristalle.

Schmp. 97°C

Ausb. 7.5g (63%)

$C_{19}H_{21}NO_2$ (295.4) Ber. C 77.26 H 7.17 N 4.74

Gef. C 77.26 H 7.38 N 4.58

Mol.-Masse 295 (MS)

IR(KBr): 3450(m,b), 2985(m), 2940(w), 2900(w), 1494(w),
1468(m), 1449(m), 1387(w), 1370(w), 1335(w), 1278(m),
1171(m), 1121(m), 1089(s), 1039(m), 1026(m), 1002(m),
978(s), 925(w), 887(m), 862(s), 772(s), 699 cm^{-1} (s)

UV(Acetonitril): λ_{max} (1g/l) = 252(3.99), 203(sh), 191nm(4.72)

1H -NMR (CCl_4): δ = 0.89(s,3H), 1.11(t, J=7Hz, 3H), 1.41(s,3H),
3.40(m,2H), 7.2-7.7(m,10H) ppm

MS: m/e 295(2%), 250(6), 176(11), 146(17), 145(100), 144(41),
130(44), 105(92), 104(33), 103(10), 91(13), 77(74)

VI.4 (E)-1-Oximino-1,3-diphenyl-propanon-(2)^{27,60} (8)

3g (0.13mol) Natrium werden in 50ml absolutem Äthanol gelöst. Dazu gibt man 21g (0.10mol) Dibenzylketon, das in 30ml absolutem Äthanol gelöst wird. In diese Lösung werden allmählich 13g Isoamylnitrit bei einer Temperatur von 5-10°C unter Rühren zugetropft. Das dunkel gefärbte Reaktionsgemisch bleibt bei Zimmertemperatur noch 1h stehen, wird mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Rest des Äthers aus der alkalischen Lösung bei Zimmertemperatur im Vakuum abgesaugt. Die alkalische Lösung wird mit verd. Salzsäure bis ca. pH=7 angesäuert. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Benzol/Ligroin und aus Benzol umkristallisiert. Man erhält schuppenförmige weißliche Kristalle.

Schmp. 118°C (unter Sublimation) (Lit.⁶⁰) 115°C)

Ausb. 4.9g (20%, Lit.⁶⁰) 63% an Rohprodukt)

C₁₅H₁₃NO₂ (239.3), Mol.-Masse 239 (MS)

IR(KBr): 3300(s), 3062(w), 1674(s), 1635(vw), 1602(w),
1585(w), 1498(m), 1456(m), 1401(m), 1274(m),
1019(s), 767(m), 699 cm⁻¹(s)

UV(Äthanol): λ_{sh} = 257, 217nm

UV(Acetonitril): λ_{max} (1g/l) = 247(sh), 193nm(4.80)

¹H-NMR ([D₆] DMSO): δ = 4.27(s, 2H), 7.1-7.4(m, 10H),
12.63(s, 1H) ppm

¹³C-NMR ([D₆] DMSO); entkoppelt:

δ = 44.1, 126.6, 127.6, 128.4, 128.7, 129.3, 129.7, 129.8,
135.2, 154.9, 196.1 ppm

VI.5 Darstellung der 1,3-Dioxime

VI.5.1 (Z,Z)-3,3-Dibenzoyl-pentan-dioxim (3b)

70g (0.25mol) 3,3-Dibenzoyl-pentan (1b) und 69.5g (1mol) Hydroxylammoniumchlorid werden in 1000ml Pyridin 8 bis 10 h unter Rückfluß erhitzt. Innerhalb weiterer 24h wird erneut 1mol Hydroxylammoniumchlorid portionsweise zugegeben. Währenddessen läßt man die Reaktionslösung siedend. Das Pyridin wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und dreimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung wird mit Wasser, mit wenig verd. Salzsäure, anschließend mit verdünnter Sodalösung und zum Schluß wieder mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abziehen des Äthers halbkristalline Rückstand wird mit Ligroin ausgekocht. Dabei bleibt das Dioxim ungelöst zurück und wird aus Äthanol, Wasser umkristallisiert. Man erhält weiße Nadeln.

Schmp. 184-186°C

Ausb. 22.8g (29%)

$C_{19}H_{22}N_2O_2$ (310.4) Ber. C 73.52 H 7.14 N 9.03

Gef. C 73.86 H 7.28 N 9.23

Mol.-Masse 310 (MS)

IR(KBr): 3420(vs,b), 2975(s), 2880(m), 1630(m,b), 1496(w),
1480(w), 1458(w), 1446(m), 1435(m), 1389(w),
1382(w), 1245(w), 1175(w), 1023(m), 978(s), 968(s),
941(s), 911(w), 880(m), 837(m), 772(s), 750(m),
731(s), 701 cm^{-1} (vs)

UV(Äthanol): $\lambda_{sh} = 230nm$

1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): $\delta = 0.80(t, J=7Hz, 6H)$, $1.65(q, J=7Hz, 4H)$
 $6.9-7.5(m, 10H)$, $10.80(s, 2H)$ ppm

MS: m/e 310(5%), 295(10), 294(52), 278(6), 191(18), 190(100),
181(13), 176(7), 173(5), 172(9), 158(13), 144(9),
143(6), 132(14), 131(9), 129(11), 128(8), 117(21),
116(9), 115(15), 106(5), 105(43), 104(48), 103(20),
91(26), 77(59)

VI.5.2 3,3-Dimethyl-(E)-2-(Z)-4-dioximino-4-phenyl-butan (3c)

19.0g (0.1mol) 3-Benzoyl-3,3-dimethyl-aceton (1c)⁴² und 25g
(0.36mol) Hydroxylammoniumchlorid werden in 200ml Pyridin
6 bis 8h unter Rückfluß erhitzt. Innerhalb weiterer 24h wer-
den erneut 25g Hydroxylammoniumchlorid portionsweise zugege-
ben. Dabei wird die Reaktionslösung am Sieden gehalten. Das
Pyridin wird im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Was-
ser versetzt und dreimal ausgeäthert. Die ätherische Lösung
wird mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgezogen.
Der Rückstand wird aus Chloroform umkristallisiert. Das als
Nebenprodukt entstandene 5-Hydroxy-3,4,4-trimethyl-5-phenyl-
2-isoxazolin (2c) bleibt dabei in Lösung. Man erhält weiße
Kristalle.

Reinheitsprüfung erfolgt mittels DC

(Laufmittel: Benzol/Eisessig = 1/1)

Dieses Laufmittel eignet sich am besten zur Abtrennung des
Nebenprodukts 5-Hydroxy-3,4,4-trimethyl-5-phenyl-2-isoxazolin.

Schmp. 197°C im zugeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen

Ausb. 1.1g (5%) (Lit.⁴²) 215°C (Zers.); 18%)

C₁₂H₁₆N₂O₂ (220.3) Ber. C 65.44 H 7.32 N 12.72

Gef. C 65.66 H 7.42 N 12.81

Mol.-Masse 204 (osmometr. in Aceton)

IR(KBr): 3240(vs,b), 2968(m), 2924(m), 1630(w,b), 1479(w),
1445(m), 1425(m), 1388(m), 1372(s), 1274(w), 1263(w),
1170(vw), 1144(m), 1080(w), 1046(w), 1025(m), 1018(m),
1004(w), 967(s), 940(vs), 897(vw), 796(m), 779(s),
753(m), 728(s), 703(s), 695(s), 667 cm⁻¹(m)

UV(Äthanol): $\lambda_{sh} = 260\text{nm}$

UV(Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ): 223(4.17), 192nm(4.34)

¹H-NMR ([D₆] DMSO): $\delta = 1.25(\text{s}, 6\text{H}), 1.82(\text{s}, 3\text{H}), 6.9-7.4(\text{m}, 5\text{H}),$
10.53(s, 1H), 10.68(s, 1H) ppm

MS: m/e 204(11%), 203(81), 162(61), 146(14), 145(10), 144(14),
120(13), 104(27), 103(15), 101(17), 100(72), 91(11),
84(11), 77(28), 58(100)

VI.5.3 (E,Z)-1,3-Dioximino-1,3-diphenyl-propanon-(2) (7)

53g (2.3mol) Natrium werden in 500ml Methanol gelöst. Zu dieser Natriumalkoholatlösung läßt man unter Rühren und Kühlung eine Lösung von 210g (1mol) Dibenzylketon in 280ml (2.1mol) Isoamylnitrit so langsam zutropfen, daß die Reaktionstemperatur 30°C nicht übersteigt. Die Reaktionslösung färbt sich dabei rot. Nach dem Ende der Zugabe wird das Reaktionsgemisch mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Phase wird mit 4N Schwefelsäure angesäuert, bis sich an der Eintropfstelle kein Niederschlag mehr bildet (pH 3-4). Dann wird wiederum ausgeäthert, bis die ätherische Schicht klar bleibt. Die vereinigten Ätherextrakte werden im Vakuum eingedunstet, bis ein rotes Öl zurückbleibt. Dieses Öl wird mit etwas Chloroform aufgenommen und über Nacht in einer Kristallisierschale stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und aus

Chloroform umkristallisiert.. Man erhält gelbgrüne Kristalle.

Schmp. 132-134°C (unter Zersetzung)

Ausb. 80g (30%) (Lit.²⁶) 135°C und 5%)

C₁₅H₁₂N₂O₃ (268.3) Ber. C 67.16 H 4.15 N 10.42

Gef. C 66.86 H 4.39 N 10.37

Mol.-Masse 256 (osmometr. in Aceton)

Mol.-Masse 268 (MS)

IR(KBr): 3265(s), 3063(w), 2905(vw,b), 1775(s), 1753(m),
1630(w,b), 1600(w), 1585(w), 1498(m), 1455(s),
1420(w), 1365(m), 1339(w), 1318(m), 1296(vw), 1254(w),
1224(w), 1184(w), 1166(vw), 1118(m), 1090(w), 1050(s),
1035(m), 1004(w), 998(w), 980(m), 934(w), 898(m),
870(vs), 866(vs), 852(s), 788(vs), 768(m), 747(w),
730(m), 701(s), 695(s), 655(w), 630 cm⁻¹(w)

UV(Äthanol): $\lambda_{\max}$ (1gℓ) = 232nm(4.26)

UV(Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (1gℓ) = 227(4.20), 193nm(4.68)

¹H-NMR ([D₆] DMSO): δ = 7.3-7.7(m, 10H),
7.9-8.3(m), 11.68(s) }_{2H}
12.01(s), 13.01(s) }

¹³C-NMR ([D₆] DMSO); entkoppelt: δ = 125.7, 128.0, 128.4, 128.9,
129.4, 129.7, 132.4, 154.9, 156.2, 194.0 ppm

VI.6 Darstellung der 4H-Pyrazol-1-oxide

VI.6.1 4,4-Diäthyl-3,5-diphenyl-4H-pyrazol-1-oxid (4b)

3.1g (10mmol) 3,3-Dibenzoyl-pentan-dioxim (3b) werden unter Feuchtigkeitsausschluß in ca. 250 ml wasserfreiem Chloroform aufgeschlämmt. Dazu läßt man 0.9ml (12.5mmol) über rotem Phosphor frisch destilliertes Thionylchlorid, gelöst in 25ml Chloroform, langsam unter Rühren zutropfen. Dabei färbt sich

die Lösung gelblich. Sie bleibt noch 15h stehen, wird anschließend mit 5proz. Sodalösung neutralisiert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Chloroform abgezogen und das zurückgebliebene Öl mit Äther verrieben, wobei es kristallisiert. Nach der Umkristallisation aus Benzol/Petroläther erhält man gelbe Nadeln.

Schmp. 147- 148°C

Ausb. 1.5g (51%)

$C_{19}H_{20}N_2O$ (292.4) Ber. C 78.05 H 6.89 N 9.58

Gef. C 77.86 H 7.16 N 9.34

Mol.-Masse 292 (MS)

IR(KBr): 3440(s,b), 2958(s), 2940(m), 2875(w), 1633(vw,b),
1590(m), 1575(m), 1560(s), 1525(vs), 1499(m),
1468(s), 1447(s), 1392(w), 1380(m), 1324(m), 1313(m),
1222(m), 1150(m), 1085(w), 1019(w), 938(vw), 837(w),
778(s), 769(m), 753(m), 696 cm^{-1} (s)

UV(Äthanol): λ_{max} (lg ϵ) = 345(4.01), 263(4.16), 198nm(4.42)

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 0.63(t, J=7.5Hz, 6H), 2.31(q, J=7.5Hz, 4H),
7.47(m, 6H), 8.01(m, 2H), 8.30(m, 2H) ppm

MS: m/e 292(49%), 277(13), 276(3), 263(17), 262(62), 234(15),
173(2), 159(25), 131(18), 130(22), 129(39), 128(16),
117(100), 115(53), 105(17), 104(26), 103(10), 91(28),
77(29)

VI.6.2 2,4,4-Trimethyl-5-phenyl-4H-pyrazol-1-oxid (4c)

2.2g (10mmol) 3-Benzoyl-3,3-dimethyl-aceton-dioxim (3c) werden in ca. 250ml Chloroform aufgeschlämmt und, wie für Verbindung 4b beschrieben, mit 0.9ml (12.5mmol) Thionylchlorid umgesetzt. Man erhält gelbe Kristalle.

Reinheitsprüfung erfolgt mittels DC

(Laufmittel: Benzol/Eisessig = 1/1)

Zur Trennung von 3,4,4-Trimethyl-5-phenyl-4H-pyrazol-1-oxid (4c) und 3,4,4-Trimethyl-5-phenyl-4H-pyrazol eignet sich das Laufmittel Chloroform/Methanol = 98/1.

Schmp. 149°C (unter Sublimation)

Ausb. 0.225g (11%)

$C_{12}H_{14}N_2O$ (202,3) Ber. C 71,26 H 6,98 N 13,85

Gef. C 70,98 H 7,10 N 13,72

Mol.-Masse 202 (MS)

IR(KBr): 3440(m,b), 3065(w), 3000(w), 2990(w), 2980(w),
2940(w), 1710(vw,b), 1627(s), 1574(m), 1530(vs),
1495(s), 1468(s), 1446(s), 1431(m), 1399(w), 1381(m),
1372(s), 1325(m), 1290(w), 1282(w), 1254(w), 1189(w),
1163(s), 1145(m), 1127(w), 1085(w), 1043(w), 1026(w),
1002(w), 910(w), 796(w), 781(s), 706(s), 690(w),
630 cm^{-1} (w)

UV(Äthanol): λ_{max} (lg ϵ) = 312(4.03), 238(sh), 232nm(3.91)

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.54(s,6H), 2.25(s,3H), 7.43(m,3H),
8.33(m,2H) ppm

MS: m/e 202(100%), 201(16), 187(2), 186(2), 173(13), 172(89),
157(20), 131(33), 129(18), 128(9), 116(31), 115(31),
103(10), 91(84), 77(18)

VI.6.3 4,4-Diäthyl-3,5-dimethyl-4H-pyrazol-1-oxid (4d)

1.86g (10mmol) 3,3-Diäthyl-pentandion-(2,4)-dioxim (3d)²⁴⁾

werden in ca. 250ml Chloroform aufgeschlämmt und, wie für Verbindung 4b beschrieben, mit 0.9ml (12.5mmol) Thionylchlorid umgesetzt. Man erhält hellbeige Nadeln.

Schmp. 108°C (unter Sublimation) (Lit.²⁴) 105-106°C)

Ausb. 0.67g (40%)

$C_9H_{16}N_2O$ Mol.-Masse 168 (MS)

IR(KBr): 1626(m), 1593(vs), 1464(w), 1410(w), 1387(w), 1296(m),
1276(m), 1245(s), 1134(vw), 919 cm^{-1} (vw)

UV(Äthanol): λ_{max} (lg ϵ) = 269(3.43), 198nm(4.08)

1H -NMR (CCl_4): δ = 0.60(t, J=6Hz, 6H), 1.78(q, J=6Hz, 4H)

1.94(s, 3H), 2.12(s, 3H) ppm

MS: m/e 168(64%), 153(4), 152(3), 139(16), 138(4), 125(23),
97(43), 95(11), 69(41), 67(21), 55(14), 43(100),
41(21)

VI.7 Darstellung der 4H-Pyrazole

VI.7.1 4,4-Dimethyl-3,5-diphenyl-4H-pyrazol (5a)^{61,62}

25.2g (0.10mol) 2,2-Dibenzoylpropan (1a) löst man in 50ml Äthanol. Unter Rühren läßt man 9.5g (0.12mol) 80proz. Hydrazinhydratlösung langsam hinzutropfen. Die Reaktion setzt nach kurzem Rühren ein. Das Produkt fällt aus und wird sofort abgesaugt. Anschließend wird aus Benzol/Petroläther umkristallisiert. Man erhält hellbeige Kristalle.

Schmp. 128°C (Lit.⁶²) 126°C)

Ausb. 15.4g (62%)

$C_{17}H_{16}N_2$ (248.3) Ber. C 82.22 H 6.49 N 11.28

Gef. C 82.20 H 6.60 N 11.33

Mol.-Masse 248 (MS)

IR(KBr): 3500(m), 3100(w), 3030(m), 2970(w), 1582(w), 1533(m),
1520(s), 1511(s), 1495(s), 1450(s), 1365(w), 1345(m),
1155(m), 1075(w), 1035(w), 1005(s), 925(w), 835(m),

781(vs), 780(s), 702(vs), 680 cm⁻¹(w)

UV(Äthanol): $\lambda_{\max}$ (1g%) = 313(4.27), 222(3.92), 205nm(4.22)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.68(s,6H), 7.44(m,6H), 8.01(m,4H)ppm

MS: m/e 248(31%), 205(37), 204(7), 203(10), 145(34),
144(36), 131(3), 130(28), 115(4), 104(57), 103(19),
78(11), 77(26)

VI.7.2 4,4-Diäthyl-3,5-diphenyl-4H-pyrazol (5b)³⁷⁾

2.8g (10mmol) 3,3-Dibenzoyl-pentan (1b) löst man in 25ml Äthanol und gibt 1ml (1.6mmol) 80proz. Hydrazinhydratlösung hinzu. Das Gemisch wird 10h unter Rückfluß erhitzt. Man dampft ein und kristallisiert aus Äthanol um. Man erhält hellbeige Kristalle.

Schmp. 157°C (unter Sublimation) (Lit.³⁷⁾ 155.5°C)

Ausb. 1.7g (62%)

C₁₉H₂₀N₂ (276.4) Ber. C 82.57 H 7.29 N 10.13

Gef. C 82.12 H 7.26 N 9.98

Mol.-Masse 276 (MS)

IR(KBr): 3450(s,b), 3095(vw), 3075(vw), 3052(vw), 2965(vs),
2933(m), 2875(w), 1630(vw,b), 1590(vw), 1523(s),
1512(s), 1499(m), 1461(m), 1442(s), 1381(m), 1372(m),
1317(vw), 1290(vw), 1271(vw), 1161(m), 1070(vw),
1043(vw), 1020(m), 950(w), 926(w), 850(w), 786(m),
776(vs), 769(m), 711(m), 701 cm⁻¹(vs)

UV(Äthanol): $\lambda_{\max}$ (1g%) = 307(4.27), 220nm(3.94)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.50(t, J=7Hz, 6H), 2.27(q, J=7Hz, 4H),
7.46(m, 6H), 8.01(m, 4H)ppm

MS: m/e 276(30%), 220(18), 219(100), 205(13), 204(42),
203(19), 202(14), 173(3), 159(51), 144(6), 141(11),

117(6), 115(18), 104(59), 103(16), 91(36), 77(54)

VI.7.3 3,4,4-Trimethyl-5-phenyl-4H-pyrazol (5c)

3.8g (0.02mol) 3-Benzoyl-3,3-dimethyl-aceton (1c) löst man in möglichst wenig heißem Äthanol und gibt 2ml (0.03mol) 80proz. Hydrazinhydratlösung hinzu. Das Gemisch wird 24h unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten der Lösung kristallisiert das Pyrazol aus. Nach der Umkristallisation aus Benzol/Petrol-äther erhält man weiße, nadelförmige Kristalle.

Schmp. 95-96°C (unter Sublimation) (Lit.³⁸) 94-95°C)

Ausb. 1.5g (41%)

C₁₂H₁₄N₂ (186.3) Ber. C 77.38 H 7.58 N 15.04

Gef. C 77.67 H 7.69 N 14.97

Mol.-Masse 186 (MS)

IR(KBr): 3440(m,b), 3070(w), 3000(vw), 2980(w), 2940(w), 2880(vw), 1635(w,b), 1579(s), 1572(sh), 1525(s), 1498(s), 1477(s), 1443(m), 1429(s), 1393(w), 1382(w), 1371(w), 1345(m), 1150(w), 1085(w), 1039(vw), 1025(w), 1008(w), 998(w), 938(w), 849(w), 785(vs), 706(vs), 678 cm⁻¹(w)

UV(Äthanol): $\lambda_{\max}$ (1g%) = 275(4.09), 208nm(3.93)

¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.34(s, 6H), 2.14(s, 3H), 7.40(m, 3H), 7.93(m, 2H) ppm

MS: ^m/e 186(35%), 144(14), 143(34), 142(2), 128(11), 104(20), 103(8), 83(12), 77(18), 68(11), 43(100)

VI.7.4 4,4-Diäthyl-3,5-dimethyl-4H-pyrazol (5d)

Dieses Pyrazol wurde nach der Vorschrift von v.AUWERS und BERGMANN³⁷) dargestellt.

Schmp. 73°C (Lit.³⁷) 72-73.5°C)

$C_9H_{16}N_2$ (152.2) Mol.-Masse 152(MS)

IR(KBr): 3390(m,b), 2940(vs), 2907(s), 2770(m), 1580(vs),
1453(s), 1429(s), 1383(vs), 1270(m), 1040(w),
775(w), 724 cm^{-1} (m)

UV(Äthanol): λ_{max} (lg ϵ) = 203nm(3.77)

1H -NMR (CCl_4): δ = 0.41(t, J=7Hz, 6H), 1.61(q, J=7Hz, 4H),
1.98(s, 6H)ppm

MS: m/e 152(7%), 111(10), 109(27), 97(15), 96(74), 95(41),
85(11), 83(16), 81(18), 77(11), 71(21), 70(13),
69(26), 67(40), 58(11), 57(40), 55(100), 53(14),
42(35), 41(100)

VI.7.5 4,4-Diäthyl-2,3-dimethoxycarbonyl-3a,5-dimethyl-
3a,4-dihydropyrazolo [2.3-b] isoxazol (16)

336mg (2mmol) 4,4-Diäthyl-3,5-dimethyl-4H-pyrazol-1-oxid (4d)
werden in 4ml Tetrahydrofuran gelöst und 568mg (4mmol) Acety-
lendicarbonsäuredimethylester sowie eine Spatelspitze Hydro-
chinon hinzugegeben. Nach 8stündigem Sieden läßt man noch
über Nacht stehen, zieht das Lösungsmittel ab und kristalli-
siert aus Äther/Petroläther um. Man erhält weiße Kristalle.

Schmp. 194°C

Ausb. 90mg (15%)

$C_{15}H_{22}N_2O_5$ (310.4) Ber. C 58.05 H 7.15 N 9.03

Gef. C 57.55 H 6.84 N 8.57

Mol.-Masse 310 (MS)

IR(KBr): 3440(vw,b), 2960(w), 1733(s), 1709(m), 1631(w),
1592(s), 1437(m), 1321(s), 1222(m), 1202(s), 1160(s),
1114(w), 1087(m), 979(vw), 824(w), 795 cm^{-1} (w)

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 1.00(\text{t}, J=7\text{Hz}, 6\text{H}), 1.86(\text{q}, J=7\text{Hz}, 4\text{H})$
 $2.14(\text{s}, 3\text{H}), 2.64(\text{s}, 3\text{H}), 3.64(\text{s}, 3\text{H})$
 $3.75(\text{s}, 3\text{H}) \text{ ppm}$

MS: m/e 310(20%), 252(15), 251(89), 235(9), 220(16), 219(100)
203(10), 160(10), 157(20), 136(10), 125(62), 110(11),
104(8), 95(9), 69(31), 67(10)

VI.8 Einwirkung saurer Reagentien auf

(E,Z)-1,3-Dioximino-1,3-diphenyl-propanon-(2) (7)

VI.8.1 Thionylchlorid in Chloroform

26.8g (100mmol) Dioxim 7 werden in 500ml wasserfreiem Chloroform aufgeschlämmt. Eine Lösung von 7.3ml (100mmol) Thionylchlorid, mit 100ml Chloroform verdünnt, wird binnen 2h bei Zimmertemperatur zugetropft. Währenddessen färbt sich die Reaktionslösung dunkelrot. Das Reaktionsgemisch wird mit 5proz. Natriumcarbonatlösung entsäuert und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Chloroform abgezogen und der ölige Rückstand mit etwas Äther versetzt. Binnen 2d bildet sich ein Niederschlag, der abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert wird. Man erhält 466mg Oxalsäuredianilid (20).

Schmp. 255°C (Lit.⁹⁴) 254°C)

$C_{14}H_{12}N_2O_2$ (240.3)	Ber. C 69.99	H 5.09	N 11.66
	Gef. C 70.18	H 4.96	N 11.52
	Mol.-Masse	240 (MS)	

IR(KBr): 3400(m,b), 3300(m), 1680(s), 1600(s), 1500(s,b),
1440(s), 905(w), 868(w), 755(s), 750(s), 735(m),
685 cm⁻¹(m)

UV(Acetonitril): $\lambda_{\max}$ (lgε) = 273(4.26), 217(sh), 208(sh)nm

¹H-NMR ([D₆] DMSO): δ = 7.1-8.0(m, 10H), 10.83(s, 2H)ppm

Von der öligen Lösung wird der Äther abgezogen und das Öl im Hochvakuum destilliert. Man erhält

Benzonitril Sdp. 31°C/0.4 Torr

n_D^{20} 1.5266 (Lit. 1.5289)

und als Sublimationsprodukt Benzoessäure. Eine analoge Umsetzung bei -30°C bringt dasselbe Ergebnis:

Oxalsäuredianilid, Benzonitril und Benzoessäure.

VI.8.2 Thionylchlorid in Tetrahydrofuran

26,8g (100mmol) Dioxim werden in 100ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Dazu läßt man bei Zimmertemperatur binnen 6h eine Lösung von 8,0ml (110mmol) Thionylchlorid in 100ml Tetrahydrofuran zutropfen. Die Lösung wird langsam rot. Sie bleibt über Nacht stehen. Das Tetrahydrofuran und überschüssiges Thionylchlorid werden bei ca. 25°C im Vakuum gänzlich abdestilliert. Das zurückgebliebene Öl wird in wasserfreiem Äthanol aufgenommen und 7d stehen gelassen. Die entstandenen perlmuttglänzenden Kristalle werden abgesaugt. Man erhält 170mg Oxalsäuredianilid (Nachweis s. oben).

Aus dem Filtrat wird das Äthanol bei 25°C im Vakuum abgezogen. Es bleibt ein rotes Öl zurück. Im Vakuum von 0,04 Torr wird das bei der Reaktion gebildete Benzonitril abdestilliert. Das jetzt zähflüssige Öl wird in wasserfreiem Äther aufgenommen und 14d stehen gelassen. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich eine Niederschlag ab, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wird. Man erhält weiße Kristalle von Anilinhydrochlorid, das durch Analyse und als Benzanilid identifiziert wird.

VI.8.3 Thionylchlorid in Schwefeldioxid

26,8g (100mmol) Dioxim werden in flüssiges Schwefeldioxid gegeben. Zu dieser Aufschlämmung werden 8,0ml (110mmol) Thionylchlorid bei -25°C zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 14d bei -15°C gerührt, wobei es sich langsam rot färbt. Das Schwefeldioxid läßt man verdampfen und destilliert das über-

schüssige Thionylchlorid im Wasserstrahlvakuum ab. Aus dem nach Benzonitril riechenden Restöl scheiden sich nach längerem Stehen Kristalle aus. Das Produkt wird in Aceton aufgenommen und von einem geringen unlöslichen Rest abfiltriert. Das Aceton wird abdestilliert und das Restöl mit Äthanol aufgenommen. Daraus scheidet sich 0,75g Oxalsäuredianilid aus, das aus Benzol umkristallisiert wird.

Aus der von Oxanilid abfiltrierten Lösung wird der Alkohol abdestilliert und das Öl einer Kugelrohrdestillation bei 80-100°C und 0,1 Torr unterworfen. In der Kühlfalle scheidet sich Benzonitril ab. Der Sumpf wird mit Petroläther versetzt. Nach einigen Tagen scheiden sich an der Glaswand Kristalle ab, die aus Methanol umkristallisiert werden. Man erhält 10mg 3,5-Diphenyl-1,2,4-oxadiazol (22).

Schmp. 107°C (Lit.⁹⁵) 108°C

$C_{14}H_{11}N_2O$ (222,2) Ber. C 75.66 H 4.53 N 12.60

Gef. C 75.42 H 4.31 N 12.27

Mol.-Masse 222(MS)

IR(KBr): 3400(vw,b), 3050(vw), 1620(m), 1570(s), 1530(w),
1495(m), 1470(vw), 1450(s), 1365(vs), 1310(vw),
1270(vw), 1135(w), 1073(w), 1026(vw), 931(vw),
922(w), 797(m), 728(vs), 710(m), 690 cm⁻¹(s)

VI.8.4 Polyphosphorsäure

90g Polyphosphorsäure werden auf 90°C erhitzt. Unter Rühren setzt man ohne weitere Erwärmung portionsweise 13.4g (50mmol) Dioxim 7 hinzu. Die Reaktionstemperatur steigt dabei zwischenzeitlich auf 95°C an. Das Ende der Reaktion zeigt sich durch das Absinken der Temperatur. Die noch heiße Lösung wird in ca. 1l Wasser gegossen. Die wässrige Lösung wird mit

Natriumcarbonat neutralisiert und gekühlt, um unmittelbar danach mit Chloroform extrahieren zu können. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Chloroform abgezogen und der Rückstand aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert. Man erhält 38mg N,O-Dibenzoylhydroxylamin (23).

Schmp. 161-164°C (Unter Sublimation) (Lit.¹⁵⁾ 163-164)

$C_{14}H_{11}NO_3$ (241.2) Ber. C 69.70 H 4.60 N 5.81

Gef. C 69.52 H 4.62 N 5.66

Mol.-Masse 241 (MS)

IR(KBr): 3450(m), 3200(m), 1780(vs), 1655(sb), 1615(m),
1590(m), 1520(m), 1490(s), 1460(m), 1315(w), 1245(vs),
1185(w), 1160(w), 1080(m), 1045(s), 1025(s), 1005(w),
995(w), 905(m), 850(w), 800(w), 725(m), 710(s),
700(m), 695 cm⁻¹(m)

UV(Acetonitril): λ_{max} (lgε) = 264(sh), 233(4.38), 194nm(4.79)

¹H-NMR ([D₆] DMSO): δ = 7.3-8.2(m, 10H), 11.55(s, 1H) ppm

Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und mit Äther extrahiert. Die Extraktionslösung wird wiederum eingedampft und der Rückstand zweimal aus Chloroform umkristallisiert. Man erhält 141mg Benzhydroxamsäure (24), wie sich durch Mischschmelzpunkt mit authentischem Material und infrarotspektroskopisch nachweisen läßt.

VI.8.5 Kaliumhydrogensulfat in Benzol

2.68g (10mmol) Dioxim 7 werden in 25ml wasserfreiem Benzol gelöst. Dazu gibt man ca. 1g Kaliumhydrogensulfat und läßt das Benzol 24h sieden. Die Lösung färbt sich rot. Es tritt Geruch nach Benzonnitril auf. Vom Kaliumhydrogensulfat wird abfiltriert und zur Trockne eingedampft. Nach Umkristallisa-

tion aus Chloroform erhält man 80mg N₄O-Dibenzoylhydroxylamin (Nachweis s. oben).

Außerdem wird noch dünnstichtchromatographisch Benzamid und Benzoesäure nachgewiesen. (Laufmittel: Chloroform/Essigester= 9/1)

VI.8.6 Thionylchlorid in Aceton

a) bei 56°C

26,8g (100mmol) Dioxim werden in 200ml wasserfreiem Aceton gelöst. Dazu gibt man 7,3ml (100mmol) Thionylchlorid. Nach kurzer Zeit setzt eine heftige Reaktion ein, wobei die Temperatur bis zum Siedepunkt des Acetons (56°C) ansteigt. Danach läßt man das Reaktionsgemisch noch 3h sieden. Aceton und eventuell unumgesetztes Thionylchlorid werden im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der ölige Rückstand wird mit wasserfreiem Äthanol aufgenommen. Zur Kristallkeimbildung wird eine kleine Probe mit Äther im Reagenzglas verrieben. Das Öl versetzt man so portionsweise mit Äther, daß sich ein Niederschlag, aber kein Öl ausscheidet. Nach 15h wird das kristalline Oxalsäuredianilid abgesaugt. (Nachweis s. oben)

Das Filtrat wird eingeengt und mit Dioxan versetzt. Man erhält einen nicht ganz weißen Niederschlag von 65mg Ammoniumchlorid.

Die Mutterlauge wird zu einem Öl eingedampft. Nach längerem Aufbewahren bei -30°C scheiden farblose Kristalle aus, die sich aus Äthanol umkristallisieren lassen. Es handelt sich wahrscheinlich um 2-Oxo-3-phenyl-3-phenylglyoxyl-imino-propansäureanilid (26).

Schmp. 160-162°C (Zers.)

Ausb. 300mg

$C_{23}H_{16}N_2O_4$ (384.4) Ber. C 71.87 H 4.20 N 7.29

Gef. C 71.96 H 4.14 N 7.06

Mol.-Masse 384 (MS)

387 (osmometrisch in Aceton)

IR(KBr): 3356(s), 3058(vw), 2915(vw), 1760(s), 1692(s),
1675(vs), 1600(m), 1585(w), 1475(s), 1484(s),
1451(s), 1359(w), 1370(m), 1300(w), 1290(s), 1215(s),
1188(w), 1163(m), 1096(m), 1073(vw), 1012(w), 1006(w),
955(w), 903(w), 870(vs), 818(w), 787(m), 763(m),
745(s), 719(w), 696(s), 690(s), 674 cm^{-1} (m)

UV(Äthanol): λ_{max} (1g%) = 253(4.24), 229nm(4.29)

1H -NMR ($[D_6]$ DMSO): δ = 7.4-8.1(m, 15H), 11.10(s, 1H) ppm

MS (Hochauflösung): s. Tabelle 7 auf S.56

b) bei $-15^{\circ}C$

26.8g (100mmol) Dioxim werden in 200ml wasserfreiem Aceton gelöst. Die Lösung wird auf $-15^{\circ}C$ abgekühlt und 7.3ml (100mmol) Thionylchlorid in 100ml Aceton zugetropft. Nach 5d läßt man das Reaktionsgemisch auf Zimmertemperatur erwärmen und destilliert das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Das dunkel gefärbte Öl wird längere Zeit bei $-30^{\circ}C$ aufbewahrt. Es scheiden sich farblose Kristalle ab, die aus Chloroform umkristallisiert werden. Man erhält 45mg N,O-Dibenzoylhydroxylamin.

Literaturverzeichnis

- 1) R.S. CAHN, C. INGOLD und V. PRELOG,
Angew. Chem. 78, 413-447 (1966)
- 2) BEILSTEIN's Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl.
Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York
a) E III, 7, VII-XIII, §6 (1968)
b) E III und IV, 17/1, XL-XLI (1974)
- 3) A. HANTZSCH und A. WERNER,
Ber. Deut. Chem. Ges. 23, 11-30 (1890)
A. HANTZSCH, *ibid.* 24, 13-31 (1891)
und 24, 3479-3488 (1891)
- 4) J. MEISENHEIMER und W. Theilacker in K. FREUDENBERG,
Stereochemie, Verlag Franz Deuticke
Leipzig-Wien 1933, S. 1048ff, S. 1081f
- 5) H. METZGER in Methoden der organischen Chemie
(Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl.,
Bd. X/4, Thieme, Stuttgart 1968
a) S. 282-285
b) S. 229
c) S. 252
d) S. 20 und die dort angeführten Literaturstellen
e) S. 298-303 und die dort angeführten Literaturstellen
- 6) E. BECKMANN, Ber. Deut. Chem. Ges. 19, 988 (1886)
- 7) R. HUISGEN, J. WITTE, H. WALZ und W. JIRA,
Liebigs Ann. Chem. 604, 191-202 (1957)
- 8) L.G. DONAMIRUMA und W.Z. HELDT,
Org. Reactions 11, 1ff (1960)
- 9) G. BISHOP und O.L. BRADY,
J. Chem. Soc. 1926, 810-813

- 10) J. MEISENHEIMER, O. BEISSWENGER, H.O. KAUFFMANN,
U.v. KUMMER und J. LINK,
Liebigs Ann. Chem. 468, 202-258 (1929)
- 11) D. MURAKAMI und N. TOKURA,
Bull. Chem. Soc. Jap. 31, 1044 (1958)
- 12) H.P. FISCHER, C.A. GROB und E. RENK,
Helv. Chim. Acta 45, 2539 (1962)
- 13) C.A. GROB und P.W. SCHIESS,
Angew. Chem. 79, 9-10 (1967)
- 14) J. MATHIEU, A. ALLAIS und J. VALLS,
Angew. Chem. 72, 71 (1960)
- 15) E. BECKMANN und A. KÖSTER,
Liebigs Ann. Chem. 274, 1ff (1893)
- 16) L. AUTENRIETH, Die BECKMANN-Reaktion bei 1,2-Dioximen,
(Zulassungsarbeit für das Erste Staatsexamen)
Freie Universität Berlin 1974
- 17) J. MEISENHEIMER und D. LAMPARTER,
Ber. Deut. Chem. Ges. 57, 276 (1924)
- 18) A. COMBES, Ann. Chim. (Paris) [6] 12, 215 (1877)
- 19) C. HARRIES und T. HAGA,
Ber. Deut. Chem. Ges. 32/1, 1191-1192 (1899)
- 20) G. WITTIG und F. BANGERT,
Ber. Deut. Chem. Ges. 58, 2636-2642 (1925)
- 21) K.v. AUWERS und H. MÜLLER, J. Prakt. Chem. N.F.
137, 57-80 (1933), 137, 81-101 (1933), 137, 102-130 (1933)
- 22) S.B. LIPPINCOTT, J. Am. Chem. Soc. 62, 2604-2606 (1940)
- 23) B. BOBRANSKI und R. WOITOWSKI,
Roczniki Chem. 38, 1327 (1964), zit. nach C. 1966, 22-0911

- 24) H. GNICHTEL und H.-J. SCHÖNHERR,
Chem. Ber. 99, 618-624 (1966)
H.-J. SCHÖNHERR, Diplomarbeit,
Freie Universität Berlin 1964
- 25) H.v. PECHMANN und K. WEHSARG,
Ber. Deut. Chem. Ges. 19, 2465-2467 (1886)
- 26) H. WIELAND,
a) Dissertation, "Versuche zur Darstellung phenylierter
Allene - Neue Reaktionen von Ketonen der Diphenyl-
propanreihe und des Desoxybenzoins."
Universität München 1901, S. 56-58
b) Ber. Deut. Chem. Ges. 37, 1145 (1904)
- 27) U.R. BOEHRINGER, "Die Konfiguration von Verbindungen
des Oximino- und Dioximinoacetons", Diplomarbeit,
Freie Universität Berlin 1970
- 28) R.B. WOODWARD und W.E. DOERING,
J. Am. Chem. Soc. 67, 866 (1945)
- 29) G. WITTIG und F. BANGERT,
Ber. Deut. Chem. Ges. 58, 2627-2636 (1925)
- 30) F. EIDEN und W. LÖWE,
Tetrahedron Lett. 17, 1439-1442 (1970)
- 31) a) J.P. FREEMAN, J.J. GANNON und D.L. SURBEY,
J. Org. Chem. 34, 187-194 (1969)
b) B. UNTERHALT, Tetrahedron Lett. 15, 1841-1845 (1968)
- 32) I. SMEDLEY, J. Chem. Soc. 97, 1484-1494 (1910)
- 33) C. WEYGAND, H. FORKEL und C. BISCHOFF,
Ber. Deut. Chem. Ges. 61, 687-690 (1928)
- 34) H. STETTER, in Houben-Weyl-Müller, Methoden der organi-
schen Chemie, 4. Aufl. Bd. VII/2b S. 1425, Thieme, Stuttgart
1976

- 35) A. HAILER und E. BAUER,
C.R.Acad.Sci. 153, 145-152 (1911)
- 36) E. ROTHSTEIN und R.W. SAVILLE,
J. Chem. Soc. 1949, 1966
- 37) K.v. AUWERS und F. BERGMANN,
Liebigs Ann. Chem. 472, 303-307 (1929)
- 38) A.B. EVNIN, D.R. ARNOLD, L.A. KARNISCHKY und E. STORM,
J. Am. Chem. Soc. 92, 6218-6231 (1970)
- 39) a) Methodicum Chimikum , Bd.V, S.379, Thieme,
Stuttgart 1975
b) H. HENECKA in Methoden der organischen Chemie
(Houben-Weyl-Müller), 4.Auf1. Bd. VII/2a, Thieme,
Stuttgart 1973, S. 533-537
- 40) C.R. HAUSER und J.T. ADAMS,
J. Am. Chem. Soc. 66, 345-349 (1944)
J.T. ADAMS und C.R. HAUSER,
J. Am.Chem.Soc. 67, 284-286 (1945)
C.R. HAUSER, F.W.SWAMER und I.T. ADAMS,
Org. Reactions 8, 59-196 (1954)
- 41) C.-L. MAO, F.C.FROSTICK, E.H. MAN, R.M. MANYIK,
R.L. WELLS und C.R. HAUSER,
J. Org. Chem. 34, 1425-1429 (1969)
- 42) A.R. PINDER und R. ROBINSON, J.Chem.Soc. 1955, 3344
- 43) D.T.MANNING und H.A. COLEMAN,
J.Org.Chem. 34, 3248-3252 (1969)
- 44) a) T.J. BATTERHAM, NMR-Spectra of Simple Heterocycles,
S. 197, John Wiley u. Sons, New York 1973
b) F. PETRUS, J. VERDUCCI und Y. VIDAL,
Bull. Soc. Chim. Fr. 1973, 3079-3083

- 44) c) R. ESCALE, F. PETRUS und J. VERDUCCI,
Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 725-733
d) R. JACQUIER, F. PETRUS, J. VERDUCCI und Y. VIDAL,
Tetrahedron Lett. 1974, 387-389
- 45) H. GÜNTHER, NMR-Spektroskopie, S. 214-217
Thieme, Stuttgart 1973
- 46) M.J. NYE und W.P. TANG,
Can. J. Chem. 48, 3563-3565 (1970)
- 47) T.W.J. TAYLOR und E.K. EWBANG,
J. Chem. Soc. 1926, 2818-2822
T.W.J. TAYLOR, J. Chem. Soc. 1931, 2018-2027
- 48) A.F. FERRIS, J. Org. Chem. 24, 580-581 (1959)
25, 12- 18 (1960)
- 49) P. PFEIFFER und J. RICHARZ,
Ber. Deut. Chem. Ges. 61, 103-107 (1928)
- 50) W. HIEBER und F. LEUTERT,
Ber. Deut. Chem. Ges. 62, 1839-1846 (1929)
- 51) M. HRANISAVLJEVIĆ-JAKOVLJEVIĆ, I. PEJKOVIĆ-TADIĆ
und A. STOJILJKOVIĆ, J. Chromatog. 12, 70-73 (1963)
- 52) R. HUISGEN, W. RAPP, I. UGI, H. WALZ und
E. MERGENTHALER, Liebigs Ann. Chem. 586, 1-29 (1954)
- 53) D.H. WILLIAMS und I. FLEMING, Spektroskopische Methoden
in der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1968
a) S. 38 b) S. 92
- 54) a) H.P. FISCHER und C.A. GROB,
Helv. Chim. Acta 45, 2528-2538 (1962)
b) R.F. REKKER und J.U. VEENLAND,
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 78, 739-753 (1959)
- 55) G. SLOMP und W.J. WECHTER, Chem. Ind. (London) 1962, 41-42

- 56) G.G. KLEINSPEHN, J.A. JUNG und S.A. STUDNIARZ,
J. Org. Chem. 32, 460-462 (1967)
- 57) J.-P. GUETTE, J. ARMAND und L. LACOMBE,
C. R. Acad. Sci. Ser. C, 264, 1509-1512 (1967)
- 58) G.C. LEVY und G.L. NELSON,
a) Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic
Chemists, S. 129-131, John Wiley Inc., New York 1972
b) J. Am. Chem. Soc. 94, 4897-4901 (1972)
- 59) H. STERK und H. STEININGER,
Z. Naturforsch. 29a, 1685-1687 (1974)
- 60) P.W. NEBER, G. KNÖLLER, K. HERBST und A. TRISSLER,
Liebigs Ann. Chem. 471, 125 (1929)
- 61) H. tom DIECK, I.W. RENK und H.-P. BREHM,
Z. Anorg. Allg. Chem. 379, 169-182 (1970)
- 62) W.R. DOLBIER und W.M. WILLIAMS
J. C. S. Chem. Commun. 1970, 289
W.M. WILLIAMS und W.R. DOLBIER,
J. Am. Chem. Soc. 94, 3955-3961 (1972)
- 63) W.M. WILLIAMS und W.R. DOLBIER,
J. Org. Chem. 34, 155-157 (1969)
- 64) J.N. BROUGH, B. LYTHGOE und P. WATERHOUSE,
J. Chem. Soc. 1954, 4049-4079
vgl. C.L. STEVENS, B.T. GILLIS, J.C. FRENCH und
T.H. HASKELL, J. Am. Chem. Soc. 80, 6088-6092 (1958)
- 65) J.P. FREEMAN, J. Org. Chem. 28, 2508-2511 (1963)
- 66) J. THESING und W. SIRRENBURG,
Chem. Ber. 91, 1978-1980 (1958)
- 67) R. BORSODORF und M. SCHOLZ, Spektroskopische Methoden in
der organischen Chemie (Bd. 21 der Reihe: Wissenschaft-

- liche Taschenbücher), S.131, Akademie Verlag Berlin 1968
- 68) H. GNICHTEL, Chem. Ber. 103, 2411-2417 (1970)
- 69) K.-E. SCHUSTER, Dissertation: Über die Darstellung und Eigenschaften von Imidazolin-3-oxiden, Freie Universität Berlin 1974 und H. GNICHTEL und K.-E. SCHUSTER, Chem. Ber. 109, (1976) im Druck
- 70) H. GNICHTEL, R. WALENTOWSKI und K.-E. SCHUSTER, Chem. Ber. 105, 1701-1708 (1972)
- 71) N. BILD und M. HESSE, Helv. Chim. Acta 50, 1885-1892 (1967)
- 72) R. GRIGG und B.G. ODELL, J. Chem. Soc. B, 1966, 218-219
- 73) W.R. DOLBIER, persönliche Mitteilung
- 74) M.M. ROBINSON und B.L. ROBINSON, J. Org. Chem. 21, 1337-1341 (1957)
- 75) A.R. KATRITZKY und J.M. LAGOWSKI, Chemistry of the Heterocyclic N-Oxides (Organic Chemistry, a Series of Monographs, Bd.19), Academic Press, London und New York, 1971
- a) S.55 und 56 und die dort zitierten Literaturstellen
- b) S.195ff
- 76) A. POLLAK, M. ZUPAN und B. ŠKET, Synthesis 1973, 495-496
- 77) T.J. DELLA, M.J. OLSEN und G.B. BROWN, J. Org. Chem. 30, 2766-2768 (1965)
- 78) J.I.G. CADOGAN, Quart. Rev. 16, 208-239 (1962) und die dort zitierte Literaturstelle
- 79) N.A. COATS und A.R. KATRITZKY, J. Org. Chem. 24, 1836 (1959)
- 80) R. HUISGEN, Angew. Chem. 75, 604-637 und 742-754 (1963)

- 81) H.R. CHRISTEN, Grundlagen der organischen Chemie,
Sauerländer, Diesterweg-Salle, 1.Aufl. S.460,
Frankfurt am Main 1970
- 82) J. THESING und W. SIRRENBURG,
Chem. Ber. 92, 1748-1755 (1959)
- 83) J.P. FREEMAN und M.J. HOARE,
J. Org. Chem. 36, 19-23 (1971)
- 84) B. SCHMITT, Über die Darstellung und die Eigenschaften
von Δ^1 -Tetrahydropyrazin-1-oxiden (Examensarbeit für die
Erste Wissenschaftliche Staatsprüfung), Freie Universi-
tät Berlin 1976
- 85) H. ZIMMER, D.C. LANKIN und S.W. HORGAN,
Chem. Rev. 71, 229-246 (1971)
- 86) P.J. FAGAN und M.J. NYE, Chem. Commun. 1971, 537-538
- 87) C. GRUNDMANN und P. GRÜNANGER, The Nitrile Oxides,
Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1971
- a) S.130 c) S.17 e) S.120
b) S.143 d) S.75ff f) S.127
- 88) J.P. FREEMAN, J.Am.Chem.Soc. 82, 3869-3873 (1960)
- 89) B. JONES, Chem. Rev. 35, 335-350 (1944)
- 90) K. FLEISCHER und F. SIEFERT,
Liebigs Ann. Chem. 422, 295-296 (1921)
- 91) A.P.N. FRANCHIMONT,
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 4, 207 (1885)
- 92) Organikum (Organisch-Chemisches Grundpraktikum)
8.Aufl., S.306, Deutscher Verlag der Wissenschaften,
Berlin 1968
- 93) M. FREUND und K. FLEISCHER
Liebigs Ann. Chem. 414, 30-31 (1918)

- 94) J.T. BORNWATER, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 31, 108 (1912)
- 95) E. BECKMANN und E. GÜNTHER,
Liebigs Ann. Chem. 252, 44 (1889)

Lebenslauf

Geboren am 12. Mai 1937 in Stuttgart

Vater: Prof. Dr. phil. Erich Boehringer, Archäologe

Mutter: Ruth Boehringer, geb. Böhringer

Familienstand: verheiratet mit Britta v. Kunowski,

drei Kinder

Schulen: 1943 - 1950 Besuch der Volksschule der Gemeinde

Maisach (Kreis Offenburg) und Privatunterricht. 1950 - 1958

Besuch des humanistischen Max-Planck-Gymnasiums in Göttingen

und des Staatlichen Beethoven-Gymnasiums in Bonn bis zum

Abitur.

Studium: SS 1958 Beginn des Chemiestudiums an der Freien

Universität Berlin. Daneben 4 Semester italienische Sprach-

studien an der FU Berlin. SS 1964 Vorprüfung zur Diplomprü-

fung. Dez. 1969 Diplom-Hauptprüfung. Jan.-Aug. 1970 Anfertigung

der Diplomarbeit: "Die Konfiguration von Verbindungen

des Oximino- und Dioximinoacetons" am Institut für Organi-

sche Chemie der FU Berlin unter Anleitung von Herrn Prof. Dr.

H. Gnichtel. Okt. 1970-Sept. 1976 Wissenschaftlicher Assistent

am Institut für Org. Chemie der FU Berlin unter Einsatz in

diversen Praktika. Gleichzeitig Arbeit an der vorliegenden

Dissertation.

Meine akademischen Lehrer waren: K.-C. Behrens, W. Broser,

R. Frydrych, L. Gabetti, H. Gnichtel, R. Honerjäger,

K.F. Jahr, K. Kohler, H. Lassen, W. Lautsch, G. Manecke,

W. Meder, K.-R. Mehnert, K. Plieth, R. Riemschneider,

D. Rewicki, P.W. Schenk, K. Ueberreiter, K. Vetter, W. Voigt,

W. Weischedel, A. Willgallis

